



**Patrícia Sofia
Teixeira Sousa**

**Distribuição dos metais nas poeiras colhidas em
Estarreja: estudo da mobilidade e impacto potencial
dos metais no ambiente**



**Patrícia Sofia
Teixeira Sousa**

**Distribuição dos metais nas poeiras colhidas em
Estarreja: estudo da mobilidade e impacto potencial
dos metais no ambiente**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica – Ramo Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, e coorientação da Doutora Carla Alexandra Figueiredo Patinha, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

“Apoio financeiro do Observatório Homme-Milieux Internacional de Estarreja (DRIHM e ROHM-CNRS: Réseau des Observatoires Hommes-Milieux – Centre National de la Recherche Scientifique).



ESTARREJA

Aos meus pais.

Ao meu irmão.

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina

professor auxiliar da universidade de aveiro e diretor do curso de Engenharia Geológica (1º e 2º ciclo)

Doutora Anabela Ferreira de Oliveira Cachada (arguente)

bolseira pós-doutoramento do centro interdisciplinar de investigação marinha e ambiental (CIIMAR/CIMAR), universidade do porto

Doutora Carla Alexandra Figueiredo Patinha (coorientadora)

técnica superior da universidade de aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar, e seria uma injustiça não o fazer, gostaria de agradecer aos meus pais, aos meus educadores, não só pelo grande investimento que fizeram no meu futuro mas também pelo amor incondicional que sempre me deram em todos os momentos.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado, e não posso deixar de nomear algumas que quer a nível profissional quer a nível pessoal e emocional não me deixaram:

Ao Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, orientador deste trabalho, pelo apoio e orientação.

À Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, coorientadora desta tese, pela sua disponibilidade.

Ao Doutor Nuno Durães pela ajuda na análise das amostras por Difração de Raios X e análise dos respetivos difractogramas e pela disponibilidade demonstrada ao longo de todo o trabalho.

À Engenheira Denise Terroso e ao Mestre Ana Cláudia Dias, pela ajuda durante a fase laboratorial e pela amizade demonstrada ao longo de todo o trabalho.

Agradeço o apoio financeiro do Observatório Homme-Milieux Internacional de Estarreja (DRIIHM e ROHM-CNRS: Réseau des Observatoires Hommes-Milieux – Centre National de la Recherche Scientifique) que permitiu o financiamento de todas as atividades realizadas no âmbito deste trabalho de dissertação.

E finalmente queria também agradecer ao Luís Costa, pela paciência, pelo companheirismo e motivação ao longo de todo este trabalho, e às amigas de sempre pela amizade.

Obrigada a todos os que trilharam este caminho comigo!

A alguém especial que está sempre no meu coração e que me inspira sempre, tu meu irmão. Obrigada!

Palavras-chave

Poeiras urbanas, Metais, Disponibilidade, Biocessibilidade oral, Estarreja

Resumo

As poeiras urbanas, vulgarmente designadas na literatura por *street dusts* ou *road dusts*, são misturas heterogêneas de partículas minerais do solo e partículas resultantes do tráfego, formando um material com características únicas e específicas de cada local. Estas partículas, geralmente enriquecidas com elementos potencialmente tóxicos, quando inaladas ou ingeridas poderão ser um risco para a saúde das populações.

Neste trabalho foram recolhidas 21 amostras de poeiras urbanas na cidade de Estarreja assim como amostras representativas de partículas relacionados com o tráfego (poeiras resultante do desgaste dos travões e das marcações dos pavimentos e estradas) com o objetivo de investigar a contribuição relativa destas partículas no comportamento geoquímico dessas amostras e o risco associado para as populações locais.

Para a concretização do objetivo proposto caracterizou-se química e mineralogicamente as amostras de poeiras urbanas e as partículas relacionadas com o tráfego e avaliou-se a disponibilidade e bioacessibilidade para três elementos considerados potencialmente tóxicos (Cu, Pb e Zn) usando uma combinação de ensaios: (a) digestão ácida; (b) extração sequencial para identificar o fracionamento do Cu, Pb e Zn nas diferentes fases-suporte dos metais, e (c) bioacessibilidade oral *in vitro*.

Os resultados da análise química mostram que as poeiras dos travões apresentam concentrações elevadas em Fe, Cu, Zn, Mn, Ba, Sb, Cr e Ni sendo de referir diferenças composicionais significativas entre as amostras estudadas. A amostra de tinta contém teores elevados de Ba, Ca, Ti e Pb e também pode conter outros elementos tais como Co, Cr, Cu, Mn. Mineralogicamente constata-se que as amostras de poeiras dos travões tem uma composição mineralógica semelhante mostrando que são constituídas por uma elevada percentagem de material de baixa cristalinidade, grafite e óxidos/hidróxidos de Fe amorfos. A amostra de tinta de marcação dos pavimentos das estradas é composta por material mais cristalino do que a poeira dos travões e é essencialmente constituída por carbonatos (maioritariamente dolomite) e também por barite (em menor quantidade).

Os resultados obtidos nas amostras de poeiras urbanas indicam a existência de associações de elementos que definem claramente a componente geogénica e/ou antropogénica e apontam para diferenças entre essas associações nas duas frações estudadas (250 μm e 63 μm).

A heterogeneidade das poeiras é revelada pela existência de partículas com origem geogénica (por exemplo quartzo e aluminossilicatos), de partículas com características marcadamente antropogénicas (partículas enriquecidas em Fe, Pb, Zn e Cu) ou ainda de partículas com origem mista (óxidos de Fe e Ti).

Os resultados da extração química seletiva sequencial permitiu concluir que, nas amostras em estudo, as fases de troca e ácido-solúveis são as fases suporte mais importantes para o Cu, Pb e Zn

Os resultados dos ensaios de bioacessibilidade mostraram também que uma percentagem significativa de Cu, Pb e Zn total está disponível para absorção gástrica.

Este estudo destaca também a necessidade de se caracterizar em detalhe as propriedades intrínsecas das partículas antrópicas presentes nas poeiras urbanas, de forma a compreender as variações da fração bioacessível nos diferentes elementos estudados assim como nas diferentes frações.

Keywords

Street dusts, Trace metals, Availability, Oral Bioaccessibility, Estarreja

Abstract

Urban dust is a heterogeneous mix, where traffic-related particles can combine with soil mineral compounds, forming a unique and site-specific material.

These traffic-related particles are usually enriched in potentially harmful elements, enhancing the health risk for population by inhalation or ingestion. Urban dust samples from Estarreja city and traffic-related particles (brake dust and white traffic paint) were studied to understand the relative contribution of the traffic particles in the geochemical behavior of urban dust and to evaluate the long-term impacts of the metals on an urban environment, as well as the risk to the populations.

Twenty-one samples of urban dust were collected from Estarreja city (Portugal). The main objective of this work was to characterize chemically the street dusts and assess the potential availability of Cu, Pb and Zn via the oral ingestion exposure route using a combination of geochemical tests using: (a) acid digestion; (b) sequential extraction to identify the fractionation of the Cu, Pb and Zn within the different metal bearing-phases, and (c) in vitro bioaccessibility (BA).

The chemical analysis showed that the brake dust sample presents high Fe, Cu, Zn, Mn, Ba, Sb, Cr and Ni concentrations. Also significant compositional differences among samples were observed. The ink sample contains high Ba, Ca, Ti and Pb concentrations and may also contain other elements such as Co, Cr, Cu, Mn among others. Mineralogically brake dust samples showed similar composition with high percentage of low-crystallinity material, graphite and Fe amorphous Fe oxides / hydroxides. The ink sample presents more crystalline material when compared to the brake dust sample and consists essentially of carbonates (mainly dolomite) and also barite (in minor amount).

The results obtained in samples of urban dust clearly indicate different elements associations which clearly define the component geogenic and/or anthropogenic and point out to differences between the associations in the two studied fractions. The heterogeneous characteristics of the matrix is revealed by the presence of geogenic particles (such as quartz and aluminosilicates) , particles with markedly anthropogenic characteristics (particle enriched in Fe, Pb, Zn and Cu), or particles of mixed origin (Fe oxides and Ti)

The sequential extraction results of this study allowed to conclude that the exchangeable and acid-soluble phases are important bearing phases for Cu, Pb and Zn.

The BA test showed that a high proportion of the total concentration of Cu, Pb and Zn is available for absorption into the human body.

This study also highlights the need to determine and understand intrinsic properties of anthropogenic particles in urban dust, in order to properly interpret variations of BA among different elements and different dusts.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS DO ESTUDO E METODOLOGIAS DE TRABALHO	4
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	5
2	ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO	7
2.1	ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO	7
2.2	ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	8
2.2.1	Geologia de superfície	9
2.2.2	Geomorfologia	10
2.3	CARACTERIZAÇÃO DO CLIMA	11
2.4	QUALIDADE DO AR	14
2.5	HIDROLOGIA E HIDROGEOLOGIA.....	15
2.6	ENQUADRAMENTO INDUSTRIAL.....	17
3	AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE	21
3.1	AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	21
3.2	TRATAMENTO LABORATORIAL DAS AMOSTRAS	24
3.2.1	Determinação do pH e matéria orgânica nas amostras	24
3.2.2	Determinação dos teores pseudo-totais nas amostras	25
3.3	EXTRAÇÃO SELETIVA	25
3.3.1	Extração com acetato de amónio pH = 7	26
3.3.2	Extração com acetato de amónio pH = 4.5.....	26
3.3.3	Extração com o Cloridrato de Hidroxilamina	26
3.3.4	Extração com o Tamm no escuro.....	27
3.3.5	Extração com o Peróxido de Hidrogénio	28
3.3.6	Extração com o Tamm sob radiação U.V.....	28
3.3.7	Ataque ácido do resíduo	28
3.4	BIOACCESSIBILIDADE ORAL (MÉTODO UBM)	29
3.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	32
3.6	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	33
3.7	MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO	34
3.8	TRATAMENTO DOS DADOS	34
3.8.1	Métodos de análise univariada.....	34
3.8.2	Métodos de análise bivariada.....	35
3.8.3	Métodos de análise multivariada.....	36

4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM ESTUDO	39
4.1	PARTÍCULAS GERADAS PELO TRÁFEGO	39
4.2	POEIRAS URBANAS DE ESTARREJA	43
4.2.1	Caracterização geoquímica da fração <250 µm	44
4.2.2	Caracterização geoquímica da fração <63 µm	55
4.3	CARTOGRAFIA PONTUAL DE TEORES	62
5	FASES SÓLIDAS E BIOACESSIBILIDADE DO Cu, Pb e Zn NAS AMOSTRAS.....	65
5.1	FRACIONAMENTO DO Cu, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE POEIRAS	65
5.2	BIOACESSIBILIDADE DO Cu, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE POEIRAS	77
5.3	BIOACESSIBILIDADE DO Cu, Pb e Zn EM PARTÍCULAS GERADAS PELO TRÁFEGO	84
6	CONCLUSÕES.....	87
7	BIBLIOGRAFIA.....	89
8	ANEXOS.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fatores que contribuem para a composição das poeiras urbanas.....	1
Figura 2.1 - Enquadramento geográfico do concelho de Estarreja.	7
Figura 2.2 - Evolução do número de habitantes de Estarreja (INE-Instituto Nacional de Estatística, 2012).	7
Figura 2.3 - Extrato da Carta Geológica 13-C e 16-A à escala 1:50000 (Teixeira, 1963.)	9
Figura 2.4 – Altimetria e hidrografia do concelho de Estarreja (Fonte: Sector de Inventariação e Gestão de Informação Geográfica – Câmara Municipal de Estarreja, extraído de Bastos, 2010).	11
Figura 2.5 – Valores de temperatura registada entre o período de 2014-2015 em Estarreja (https://www.meteoblue.com/pt/tempo/previsao/archive/estarreja_portugal_2739837)	12
Figura 2.6 – Valores de precipitação registada entre o período de 2014-2015 em Estarreja (https://www.meteoblue.com/pt/tempo/previsao/archive/estarreja_portugal_2739837)	13
Figura 2.7 - Direção média do vento para o período compreendido entre 2000 e 2003.	14
Figura 2.8– Índice de qualidade do ar da zona de Estarreja no ano de 2011.	15
Figura 2.9 - Rede hidrográfica do concelho de Estarreja (Fonte: Relatório de caracterização física do concelho de Estarreja - Plano Diretor Municipal de Estarreja, 2012).	16
Figura 3.1 - Mapa com a localização dos diferentes pontos de amostragem.	21
Figura 3.2– Mapa apresentando a tipologia dos diferentes pontos de amostragem selecionados para este estudo. Legenda: □- Igreja; ▲- Centro de Saúde; △- Áreas públicas; ● - Parques; ◆- Escolas; ◆- Poeiras; ○- Centro desportivo; ► - Estação de Comboios.....	22
Figura 3.3 – Organigrama das principais fases de tratamento físico e químico das amostras.	23
Figura 3.4- Diagrama esquemático do método UBM (adaptado de https://www.bgs.ac.uk/barge/ubm.html).....	30
Figura 3.5 - Procedimento analítico adotado neste estudo relativamente à determinação das concentrações pseudo-totais, a determinação das concentrações associadas às diferentes fases-suporte e às concentrações obtidas nos ensaios para a determinação da bioacessibilidade oral.	32
Figura 3.6– Difrátmetro de Raios X - Diffractor X’pert-PRO MPD.	33
Figura 3.7- Diagrama de extremos e quartis (fonte: http://www.alea.pt/html/nocoes/html/cap3_2_36.html).....	35
Figura 4.1 – Concentrações de Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Ti e Zn (mg kg ⁻¹) medidas nas partículas geradas pelo tráfego. B1 amostra compósita de várias amostras de poeiras de travões recolhidas nas jantes de automóveis de cilindrada baixa a média e com idade superior a 10 anos; B2 corresponde a uma amostra compósita de poeiras de travões de automóveis de cilindrada média a alta e com idade inferior a 10 anos; P1 amostra recolhida em diferentes pontos da estrada N109.....	39
Figura 4.2 – Difractogramas de (a) amostra B1 (antes e após o ensaio de bioacessibilidade); (b) amostra B1 (antes e após o ensaio de extração química seletiva e de bioacessibilidade); (c) amostra de tinta de marcação de pavimentos e estradas; (d) espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtido para as amostras B1 e B2 (antes e após o ensaio de extração química seletiva e de bioacessibilidade). B-barite; C-calcite; D-dolomite; G-grafite; H-hematite; M-magnetite.	41
Figura 4.3 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrónica de Varrimento e respetiva análise semiquantitativa (a) distribuição de partículas na amostra B1; (b) distribuição das partículas na amostra B2; (c) morfologia e análise semiquantitativa (partículas 1 e 2) da amostra B1; (d) morfologia e análise semiquantitativa (partículas 3) da amostra B2; (e) morfologia e análise semiquantitativa (partículas 4) da amostra de tinta de marcação dos pavimentos e estradas.....	42
Figura 4.4 – Proporção da massa das frações <250 µm, <63 µm e <38 µm.....	43

Figura 4.5 - Dendograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R e em Modo Q tendo em consideração os resultados das análises químicas das amostras de poeiras.	46
Figura 4.6- Projeção das variáveis em estudo no primeiro (F1x F2) e segundo (F1x F3) plano fatorial.	48
Figura 4.7 - Projeção dos “scores” dos indivíduos nos três primeiros eixos.	49
Figura 4.8 – Classificação das partículas de origem geogénica através da composição elementar das por EDS e da morfologia das partículas analisadas por SEM.	52
Figura 4.9 – Classificação das partículas de origem geogénica através da composição elementar das por EDS e da morfologia das partículas analisadas por SEM.	54
Figura 4.10 – Classificação das partículas de origem geogénica através da composição elementar das por EDS e da morfologia das partículas analisadas por SEM.	55
Figura 4.11- Dendograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R e em Modo Q tendo em consideração os resultados das análises químicas das amostras de poeiras.	57
Figura 4.12- Projeção das variáveis em estudo no primeiro (F1x F2) e segundo (F1x F3) plano fatorial.	59
Figura 4.13 - Projeção dos “scores” dos indivíduos nos três primeiros eixos.	60
Figura 4.14– Cartografia pontual de teores totais de Cu (valores em mg kg ⁻¹) nas frações (a) fração <250 µm (símbolo representado a cor azul) e (b) fração <63 µm (símbolo representado a cor vermelha). Para efeitos de comparabilidade manteve-se na elaboração da cartografia o número e os valores de classes para as duas frações.	62
Figura 4.15 – Cartografia pontual de teores totais de Pb e Zn (valores em mg kg ⁻¹) nas frações (a) fração <250 µm (símbolo representado a cor azul) e (b) fração <63 µm (símbolo representado a cor vermelha). Para efeitos de comparabilidade manteve-se na elaboração da cartografia o número e os valores de classes para as duas frações.	63
Figura 5.1 – Curvas cinética cumulativa de dissolução do Cu utilizando a solução de acetato de amónio a pH 7.0.	66
Figura 5.2 – Curvas cinética cumulativa de dissolução do Pb utilizando a solução de acetato de amónio a pH 7.0.	66
Figura 5.3 – Curvas cinética cumulativa de dissolução do Zn utilizando uma solução de acetato de amónio a pH 7.0.	67
Figura 5.4 – Percentagem de extração do Cu nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial nas duas frações estudadas (<250 µm e < 63 µm): F1 – elementos ligados aos catiões de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 – elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo.	68
Figura 5.5 – Diagrama de extremos e quartis para a variável Cu tendo em consideração as diferentes etapas de extração nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm)	69
Figura 5.6 – Percentagem de extração do Pb nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial nas duas frações estudadas (<250 µm e < 63 µm): F1 – elementos ligados aos catiões de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 – elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo.	71
Figura 5.7 – Diagrama de extremos e quartis para a variável Pb tendo em consideração as diferentes etapas de extração nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).	72
Figura 5.8 – Percentagem de extração do Zn nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial nas duas frações estudadas (<250 µm e < 63 µm): F1 – elementos ligados aos catiões de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 –	

elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo.....	73
Figura 5.9 – Diagrama de extremos e quartis para a variável Zn tendo em consideração as diferentes etapas de extração nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).....	75
Figura 5.10 – Percentagem de extração do Cu, Pb e Zn nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial: F1 – elementos ligados aos catiões de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 – elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo. Os resultados referem-se a uma amostra B2 (amostra de poeiras de travões) e amostra P1 (tinta de marcação de pavimentos recolhida em diferentes pontos da estrada N109).	76
Figura 5.11 - Diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Cu nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Cu-G) e os valores da fração bioacessível de Cu (Bf) nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm)	78
Figura 5.12 – Valores percentuais da fração bioacessível de Cu (BfCu) nas amostras selecionadas para as frações em estudo.	79
Figura 5.13 - Diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Pb nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Cu-G) e os valores da fração bioacessível de Pb (Bf) nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).	80
Figura 5.14 – Valores percentuais da fração bioacessível de Pb (BfPb) nas amostras selecionadas para as frações em estudo.	81
Figura 5.15 - Diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Zn nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Zn-G) e os valores da fração bioacessível de Zn (Bf) nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).	82
Figura 5.16 – Valores percentuais da fração bioacessível de Zn (BfZn) nas amostras selecionadas para as frações em estudo.	83
Figura 5.17– Valores percentuais da fração bioacessível de Cu (BfCu), Pb (BfPb) e Zn (BfZn) nas amostras representativas das partículas geradas pelo tráfego (travão – B1 e B2 e tinta de marcação de estradas e pavimentos - P).....	84

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 – População residente por freguesias (CENSOS, 2011).....	8
Quadro 2.2– Distribuição populacional por faixas etárias (CENSOS, 2011).....	8
Quadro 2.3 - Estatísticas do vento – Ovar (retirado do site Windfinder).....	13
Quadro 2.4 - Valores médios da velocidade de vento (Km/h) em Estarreja (Fonte: Torre Meteorológica do Departamento de Física – Universidade de Aveiro).....	13
Quadro 2.5 - Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) média anual de O_3 , NO_2 , SO_2 , PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ registada em 2011 (dados retirados da Agência Portuguesa do Ambiente).....	14
Quadro 2.6 - Atividade industrial no distrito de Aveiro e Estarreja e distribuição dos trabalhadores nos diferentes setores de atividade (AIDA, 2006 in Cachada, 2007).....	17
Quadro 2.7- Emissões para o ar e água, das indústrias de Estarreja em 2004 (European Pollutant Emission Register- EPER, 2007 in Cachada, 2007).....	19
Quadro 3.1 - Variação aceitável entre réplicas, de acordo com o intervalo de pH.	24
Quadro 4.1– Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e MO e das concentrações de 30 elementos nas amostras de poeiras (fração $<250\ \mu\text{m}$) recolhidas em Estarreja.	44
Quadro 4.2– Valores de mínimo, mediana, média e máximo para os 3 agrupamentos.....	47
Quadro 4.3- Valores próprios de cada um dos eixos fatoriais ($<250\ \mu\text{m}$).	47
Quadro 4.4 – Resultados da análise de DRX das amostras de poeiras urbanas (fração $<250\ \mu\text{m}$).....	50
Quadro 4.5– Parâmetros estatísticos relativos aos valores das concentrações de 30 elementos nas amostras de poeiras (fração $<63\ \mu\text{m}$) recolhidas em Estarreja.	56
Quadro 4.6 – Valores de mínimo, mediana, média e máximo para os 2 agrupamentos identificados.	58
Quadro 4.7- Valores próprios de cada um dos eixos fatoriais ($<63\ \mu\text{m}$).	58
Quadro 4.8- Matriz de correlação entre os teores totais (a azul estão representados os valores relativos à fração $<250\ \mu\text{m}$ e a rosa os valores relativos à fração $<63\ \mu\text{m}$).....	61
Quadro 4.9– Comparação da concentração de Cd, Cr, Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) nas poeiras urbanas de Estarreja com os valores registados em outras cidades (*valores médios; ** variação de teores) (extraído de Tamrakar e Shakya, 2011).....	61
Quadro 5.1- Minerais identificados (solução de acetato de amónio a pH=7 e pH 4.5).	67
Quadro 5.2– Matriz de correlação entre as variáveis associadas às diferentes etapas de extração de Cu e as concentrações totais de Cu nas amostras de poeiras (cor azul – fração $<250\ \mu\text{m}$ e a cor rosa – fração $<63\ \mu\text{m}$).	70
Quadro 5.3 – Matriz de correlação entre as variáveis associadas às diferentes etapas de extração de Pb e as concentrações totais de Pb nas amostras de poeiras (cor azul – fração $<250\ \mu\text{m}$ e a cor rosa – fração $<63\ \mu\text{m}$).	72
Quadro 5.4 – Matriz de correlação entre as variáveis associadas às diferentes etapas de extração de Zn e as concentrações totais de Pb nas amostras de poeiras (cor azul – fração $<250\ \mu\text{m}$ e a cor rosa – fração $<63\ \mu\text{m}$).....	75

ABREVIATURAS

ACP – Análise em Componentes Principais
Bf – Fração bioacessível
CHA – Classificação Hierárquica Ascendente
CQE – Complexo Químico de Estarreja
Curt – Curtose
CXG – Complexo Xisto-Grauváquico
DRX – Difração de Raios-X
EPA – Environmental Protection Agency
EQSS – Extração Química Seletiva Sequencial
GI – Gastrointestinal
MO – Matéria Orgânica
S – Coeficiente de assimetria
SE – Emissão Schottky
SEM – Microscópio Eletrónico de Varrimento
Ag – Prata
Al – Alumínio
As – Arsénio
Ba – Bário
Bi – Bismuto
Ca – Cálcio
Cd – Cádmio
Co – Cobalto
Cr – Crómio
Fe – Ferro
Ga – Gálio
K – Potássio
La – Lantânio
Mg – Magnésio
Mn – Manganês
Mo – Molibdénio
Ni- Níquel
P – Fósforo
Pb – Chumbo
S – Enxofre
Sb – Antimónio
Sc – Escândio
Sr – Estrôncio
Th – Tório
Ti – Titânio
V – Vanádio

x

W - Tungstênio

Zn - Zinco

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as cidades registam sinais crescentes de *stress* ambiental, resultado do elevado tráfego automóvel, da forte urbanização e principalmente da forte evolução industrial. Estes sinais justificam a importância de estudos que avaliem os impactes ambientais causados pela forte poluição, tanto ao nível do ambiente como da saúde humana.

As elevadas concentrações de metais pesados em ambientes urbanos são um dos resultados da grande atividade antropogénica, principalmente industrial (Thornton, 1990; Alloway, 1990). Considerando que o ambiente urbano é cada vez mais dominado pelo Homem, e que a variedade destes contaminantes está a aumentar exponencialmente, é importante que se conheçam e se caracterizem as fontes destes contaminantes, do seu transporte e dos processos de transformação.

As poeiras são emitidas de diversas formas para a atmosfera a partir de fontes antropogénicas sendo as mais importantes a queima de combustíveis fósseis, o tráfego rodoviário e determinados processos industriais. Estas podem ainda ser emitidas através de fontes naturais tais como vulcões, fogos florestais e também poeiras resultantes da ação do vento sobre o solo e superfícies aquáticas.



Figura 1.1 – Fatores que contribuem para a composição das poeiras urbanas.

2 Introdução

As partículas que são emitidas pelas fontes antropogénicas de poluição tendem a aderir às partículas finas do solo (poeiras). Estas originam-se a partir da interação de materiais líquidos, sólidos ou gasosos produzidos por diferentes meios. A composição das poeiras é muito variada, já que a formação destas depende do tipo de clima, das atividades humanas e das características dos solos e rochas do meio envolvente.

Refira-se que as poeiras têm uma importância no estudo da poluição ambiental, pois fornecem informações sobre o nível, a distribuição e o destino das contaminações que afetam um determinado local. Segundo Akhter & Madany (1993), a composição das poeiras depositadas nos pavimentos (*street dusts* ou *road dusts*) é semelhante à composição das partículas em suspensão na atmosfera.

Nas zonas urbanas os transportes rodoviários são considerados a maior fonte emissora de partículas, observando-se as maiores concentrações na proximidade de vias de tráfego intenso. Estas substâncias são não só consequência das emissões diretas do escape dos veículos mas também provenientes do desgaste dos pneus e dos travões e da ressuspensão das poeiras das estradas (<http://www.ccdr-lvt.pt/pt/o-ar-e-os-poluentes-atmosfericos/8082.htm>).

As partículas de desgaste podem ser classificadas em aéreas (partículas libertadas para o ar e que normalmente se acumulam longe das estradas) e não-aéreas (partículas que se acumulam nos veículos automóveis/travões ou nas estradas), sendo este último referido como possíveis fontes de contaminação (Patinha et al., 2015a, b).

Em relação às fontes de contaminação, trabalhos realizados por vários autores (Cardina, 1974; Israel et al., 1994; Camatini et al., 2000, 2001; Crosta et al., 2001; Smolders e Degryse, 2002; Adachi e Tainosho, 2004; Councell et al., 2004; Milani et al., 2004) apontam como principal fonte de contaminantes nas poeiras os fragmentos originários do desgaste dos pneus. Os principais elementos libertados pelo tráfego são o Ba, Cu, Fe, Sb, e Zn, estando particularmente associados às partículas libertadas pela abrasão dos travões (Gietl et al., 2010; Johansson et al., 2009; Sanders et al., 2003). De acordo com informação disponibilizada na literatura o pneu, apresenta cerca de 2,5% de Zn principalmente na forma de óxido de zinco (Barbin e Rodgers, 1994). O Zn é um metal altamente solúvel na presença de pH ácido apresentando alta mobilidade (Pagotto et al., 2001; Councell et al., 2004).

Outras fontes de contaminação referidas por outros autores incluem as descargas industriais, os óleos lubrificantes e a corrosão/desgaste dos materiais de construção e das próprias estradas (asfalto, amostra de tinta de marcação dos pavimentos e estradas) (Patinha et al., 2015a, b).

A ingestão de partículas de pó com elevada concentração de elementos potencialmente tóxicos, como os que foram referenciados anteriormente, representa uma ameaça potencial para a saúde humana. Visto que estas poeiras são normalmente de pequena dimensão, podem ser facilmente ingeridas ou inaladas pelo homem.

Existem ainda lacunas significativas no estudo dos potenciais efeitos adversos causados pela exposição e consequente absorção das poeiras e dos seus componentes nocivos à saúde humana (quer por via oral, ingestão ou contacto com a pele). No entanto, alguns estudos realizados identificam a ingestão oral como o meio mais crítico de exposição às partículas de poeiras mais grosseiras, comparando com a inalação e exposição por contato na pele (Ferreira Baptista e De Miguel, 2005; Khan et al., 2008; Zheng et al., 2010; Shi et al., 2011).

Os efeitos da exposição às poeiras dependem essencialmente das suas concentrações na atmosfera e do tempo de exposição podendo, exposições prolongadas a concentrações baixas de poluentes serem mais nocivas do que exposições de curta duração a concentrações elevadas. Estes efeitos dependem também de fatores relacionados com a sensibilidade dos indivíduos, designadamente, a idade, o estado de saúde ou mesmo as predisposições genéticas, o que torna difícil a avaliação dos efeitos dos poluentes atmosféricos na saúde de cada um (<http://www.ccdr-lvt.pt/pt/o-ar-e-os-poluentes-atmosfericos/8082.htm>).

As poeiras podem ser particularmente nocivas para as crianças, os idosos, as grávidas e os indivíduos que sofrem de problemas respiratórios e cardíacos. Contudo, sabe-se que as partículas com um diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm (PM_{10}) são as mais nocivas para o organismo, visto que entram no aparelho respiratório, podendo as mais finas, de diâmetro inferior a 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$), atingir os alvéolos pulmonares e interferir nas trocas gasosas (Araújo, 2014).

Os principais riscos da ingestão de um metal através de solo/poeira dependem do grau de absorção gastrointestinal (GI) de cada corpo (Ruby et al., 1999). Para avaliar a influência destas poeiras no organismo humano aplicou-se o método UBM (Unified Bioaccessibility Method). O UBM é um método *in vitro* que simula o ambiente GI e que permite estimar a biodisponibilidade oral de metais pesados em solos/poeiras. O termo bioaccessibilidade é definido como a fração de contaminantes que é solúvel nos fluidos gastrointestinais e fica disponível para sofrer o transporte através da mucosa GI (Oomen et al., 2006). A bioaccessibilidade oral é controlada pela composição física e química do sólido em que o contaminante inorgânico está contido. Ao nível de laboratório, o processo da bioaccessibilidade resume-se na simulação da absorção das

4 Introdução

partículas ingeridas em ambiente gástrico. Nesta abordagem o processo digestivo humano é simulado utilizando fluidos digestivos sintéticos, como a saliva e suco gástrico.

Este trabalho foca-se no município de Estarreja, uma cidade costeira situada em Portugal. Estarreja tem sido objeto de vários estudos devido à forte industrialização e à poluição atmosférica. Contudo, na totalidade destes estudos, as poeiras urbanas não haviam sido discutidas em pormenor. Para a avaliação das poeiras urbanas de Estarreja foram recolhidos dados sobre o clima, geologia, tipo de solo e outros dados ambientais, a fim de ter uma caracterização geral da área de estudo. Foram, também, recolhidas amostras de poeiras para análise do teor de metal e estimar *in vitro* o teor de Cu, Pb e Zn bioacessível nos fluidos gástricos. Salienta-se ainda que estas amostras foram colhidas em locais normalmente frequentados por crianças.

1.1 OBJETIVOS DO ESTUDO E METODOLOGIAS DE TRABALHO

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular de dissertação do Mestrado em Engenharia Geológica. Intitula-se “**Distribuição dos metais nas poeiras colhidas em Estarreja: estudo da mobilidade e impacto potencial dos metais no ambiente**” e teve como principal objetivo (1) investigar a distribuição dos metais em duas frações granulométricas distintas (<250 μm e <63 μm) de poeiras colhidas em Estarreja, (2) avaliar a influência da granulometria na disponibilidade e bioacessibilidade oral das poeiras, (3) caracterizar geoquímica e mineralogicamente as partículas relacionadas com o tráfego (designadamente travão e tinta de marcação dos pavimentos e estradas); (4) avaliar a influência destas partículas na mobilidade, geo-disponibilidade, e bioacessibilidade oral das poeiras.

Para tal, o meio amostral selecionado foi as poeiras depositadas em pavimentos e beiras de estrada (designadas na literatura por *street dusts* ou *road dusts* e que neste trabalho serão designadas por poeiras urbanas), que podem ser facilmente mobilizadas pelo vento e/ou arrastadas pelas águas das chuvas.

Para concretizar os objetivos definidos no ponto anterior, foi estabelecida uma metodologia de trabalho que envolveu as seguintes etapas principais:

- Levantamento bibliográfico sobre a área em estudo designadamente: (a) localização geográfica, (b) o enquadramento histórico e socioeconómico, (c) o tipo de clima, (d) a geomorfologia, (e) o enquadramento geológico e geologia local, (f) o tipo de solo, (g) a hidrologia e a (h) atividade industrial;

- Amostragem de poeiras associadas ao tráfego (partículas de pó de travão e de tinta aplicada na marcação de pavimentos e estradas);
- Tratamento físico das amostras (secagem e peneiramento nas frações <250 µm e <63µm)
- Determinação dos parâmetros físico-químicos: matéria orgânica (MO) e pH;
- Análise dos teores totais de Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, W e Zn nas duas frações selecionadas;
- Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX) e semiquantificação dos minerais predominantes nas duas frações;
- Realização de ensaios de Extração Química Seletiva e definição das respetivas curvas cinéticas cumulativas de dissolução para estimar patamares de extração e análise; distribuição dos elementos Cu, Pb e Zn pelas diferentes fases suporte; Realização dos mesmos ensaios nas partículas associadas ao tráfego;
- Controlo da dissolução das fases sólidas (nas duas primeiras fases – catiões de troca e carbonatos) a partir dos resultados de DRX;
- Realização de ensaios de bioacessibilidade pelo BARGE Unified Bioaccessibility Method - UBM para os elementos Cu, Pb e Zn; Realização dos mesmos ensaios nas partículas associadas ao tráfego;
- Tratamento dos dados e análise dos resultados;
- Redação da Tese de Dissertação do Mestrado
- Participação nas iniciativas de divulgação dos resultados obtidos no âmbito das atividades de investigação do projeto, nomeadamente na escrita de um artigo científico submetidos a uma revista do “Science Citation Index”.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para além do capítulo introdutório e das referências bibliográficas, a presente dissertação inclui quatro capítulos, organizados da seguinte forma:

O **Capítulo 2** refere-se ao enquadramento do município de Estarreja nomeadamente os aspetos geomorfológicos e climáticos, e ao enquadramento geológico e hidrológico da zona. Neste capítulo são também apresentados alguns dados estatísticos acerca do concelho.

6 Introdução

No **Capítulo 3** é feita uma descrição dos materiais amostrados assim como dos métodos utilizados para análise. Na primeira parte deste capítulo descreve como e quando foi feita a amostragem enquanto na segunda parte são descritas as técnicas e métodos analíticos utilizados, dando-se ênfase à Extração Química Sequencial Seletiva (EQSS) e aos Ensaios de Bioacessibilidade Oral (EB) pelo BARGE Unified Bioaccessibility Method – UBM (<https://www.bgs.ac.uk/barge/home.html>).

O **Capítulo 4** apresenta os resultados da análise química e mineralógica das amostras em estudo e para as duas frações.

O **Capítulo 5** apresenta os resultados da aplicação da Extração Química Seletiva Sequencial e dos Ensaios de Bioacessibilidade. Neste capítulo é feita a discussão dos resultados de uma forma integrada.

No **Capítulo 6** são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado.

No final deste trabalho são ainda apresentadas todas as referências bibliográficas utilizadas, seguidas dos anexos essenciais a uma compreensão mais clara deste estudo.

2 ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO

2.1 ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO

Geograficamente a área em estudo localiza-se no Distrito de Aveiro (Centro) e na sub-região do Baixo Vouga. Esta área é limitada pelos concelhos de Ovar, Oliveira de Azeméis, Albergaria-a-Velha e Murtosa (Figura 2.1).



Figura 2.1 - Enquadramento geográfico do concelho de Estarreja.

O município de Estarreja tem uma área de 108.17 km² e encontra-se subdividido em sete freguesias: Avanca, Beduído (sede do concelho), Canelas, Fermelã, Pardilhó, Salreu e Veiros. O perímetro urbano de Estarreja tem uma área de 2.5 km².

De acordo com os resultados publicados pelo INE - Instituto Nacional de Estatística (2012), Estarreja registou durante o período de 1864 a 2001 um aumento do número de habitantes. No entanto, a comparação dos resultados dos CENSOS de 2001 e de 2011 permite constatar a descida relativamente acentuada na população no período em análise (Figura 2.2).

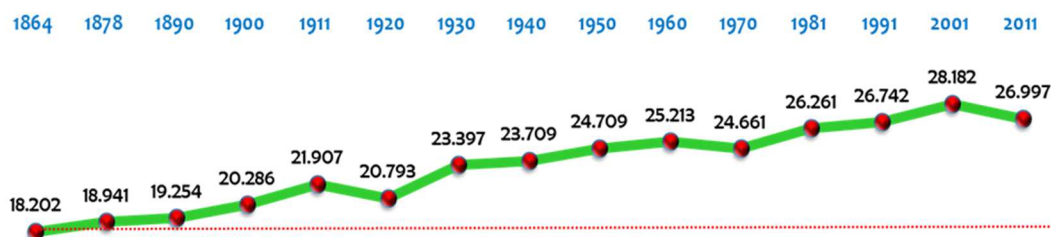


Figura 2.2 - Evolução do número de habitantes de Estarreja (INE-Instituto Nacional de Estatística, 2012).

8 Enquadramento da área em estudo

Segundo os dados do INE, em 2001 residiam no concelho de Estarreja cerca de 28182 habitantes, correspondendo a uma densidade populacional de 261 habitantes/km². No entanto, em 2011, Estarreja regista um decréscimo para 26997 habitantes correspondendo a uma densidade populacional de 249,58 habitantes/km². A população deste município encontra-se maioritariamente concentrada nas freguesias de Avanca e Beduído (Quadro 2.1).

Quadro 2.1 – População residente por freguesias (CENSOS, 2011).

População residente	
Estarreja	26997
Avanca	6189
Beduído	7544
Canelas	1438
Fermelã	1332
Pardilhó	4176
Salreu	3815
Veiros	2503

Quanto à distribuição populacional por faixas etárias, em todas as freguesias regista-se uma diminuição da população mais jovem (idades compreendidas entre 0 e 14 anos) associada à diminuição da taxa de natalidade. Com a observação do Quadro 2.2, verifica-se que Estarreja tem um maior número de idosos do que crianças.

Quadro 2.2– Distribuição populacional por faixas etárias (CENSOS, 2011).

População residente por classe etária				
Idades	0-14	15-24	25-64	>65
Nº de habitantes	3943	3065	14587	5402

Neste concelho, o desenvolvimento das vias de comunicação tem sido responsável pelo forte desenvolvimento económico do concelho, promovendo a fácil acessibilidade aos principais centros urbanos da região. A nível rodoviário destaca-se a Estrada Nacional 109 (EN109) que promove um intenso volume de tráfego na cidade e a nível ferroviário destaca-se a linha do Norte.

2.2 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

Quanto à geologia, Estarreja situa-se na Bacia Sedimentar de Aveiro, fazendo parte do sector Norte da Bacia Lusitânica. Esta bacia encontra-se delimitada a Este pela falha Porto-Tomar, a Sul pelo alinhamento Tocha-Febres-Mogofores e a Oeste pelo Oceano Atlântico. A Bacia Sedimentar de Aveiro é constituída essencialmente por sedimentos depositados em ambiente lagunar de idade do Cretácico e do Quaternário. O seu

substrato é formado na sua maioria por xistos e micaxistos do Proterozóico aflorantes no bordo Noroeste da bacia.

2.2.1 Geologia de superfície

Ao nível da geologia de superfície, na zona em estudo afloram formações de natureza litológica variada.

A análise da figura 2.3, correspondente aos extratos das folhas 16-A e 13-C da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000, permite observar as unidades litológicas aflorantes mais expressivas da área em estudo.



Figura 2.3 - Extrato da Carta Geológica 13-C e 16-A à escala 1:50000 (Teixeira, 1963.)

Na área em estudo destacam-se os depósitos de praias antigas e de terraços fluviais do Plio-Pleistocénico (Quaternário). Estes depósitos são constituídos essencialmente por areias finas a grosseiras com intercalações de areias argilosas e lodos e apresentam cascalheira na base. Segundo Barradas (1992) este cascalho deposita-se especialmente em terrenos xistosos e graníticos, com alto grau de alteração. Estes depósitos de praias antigas indicam as sucessivas posições ocupadas pela linha de costa durante o Plistocénico. Nas regiões baixas do litoral, as formações encontram-se cobertas por

aluviões atuais, constituídos essencialmente por argilas, areias e lodos (Barradas, 1992).

Os Depósitos Modernos dispõem-se num sistema de praias e terraços fluviais escalonados em degrau. São de natureza detrítica de granulometria fina à muito grosseira (Barradas, 1992). Atualmente estão representados pelas aluviões, que foram cobrindo as regiões baixas do litoral, e pelas areias de duna, que ocupam extensas áreas da região, incluindo Pardilhó, Bunheiro e Veiros (Barradas, 1992).

Na faixa que se estende de Nordeste a Sudeste de Estarreja são identificadas formações do Complexo Xisto-Grauváquico (período Ante-Ordovícico), mais propriamente os Xistos de Arada. Estes xistos são predominantemente xistos cloríticos, sericíticos e moscovíticos.

Com um desenvolvimento menos expressivo, mas não menos importante, temos os depósitos argilo-gresosos do Cretácico, mais conhecidos como grés, aflorantes numa faixa a Sul de Estarreja, passando por locais como Salreu, Canelas e Fermelã.

Os solos na área de Estarreja classificam-se maioritariamente como Podzóis, encontrados principalmente em areias de duna e terraços baixos (5-8m). Contudo podem também ser encontrados Cambissolos (Ferreira, 1993; Azevedo, 1999)

Os Podzóis caracterizam-se pela sua textura arenosa, baixo valor de nutrientes que torna este tipo de solos bastante inférteis, baixa capacidade de troca catiónica (CTC), permeabilidade elevada, bem como pH baixo, fator este de grande importância no que toca à disponibilidade de nutrientes e solubilidade de metais potencialmente tóxicos. Inácio et al. (1998) descreve os solos de Estarreja como solos bastante permeáveis e arenosos. Devido à sua forte permeabilidade têm baixa capacidade de retenção hídrica, representando um grande risco na transferência de contaminantes no sistema solo-água-planta, destacando-se possíveis ameaças à contaminação de aquíferos subterrâneos.

Os principais problemas encontrados quanto ao cultivo nos solos da zona de Estarreja dizem respeito à toxicidade do alumínio, à restrição de nitrificação e à deficiência de fósforo (Inácio et al., 1998).

2.2.2 Geomorfologia

Quanto ao relevo, a zona em estudo é caracterizada pela existência de extensas áreas aplanadas. Destacam-se na paisagem alguns vales encaixados, com principal relevância para o vale do rio Antuã. Segundo o Sector de Inventariação e Gestão de Informação

Geográfica, o concelho de Estarreja pode ser dividido em três zonas, tendo em consideração a sua altitude (Figura 2.4):

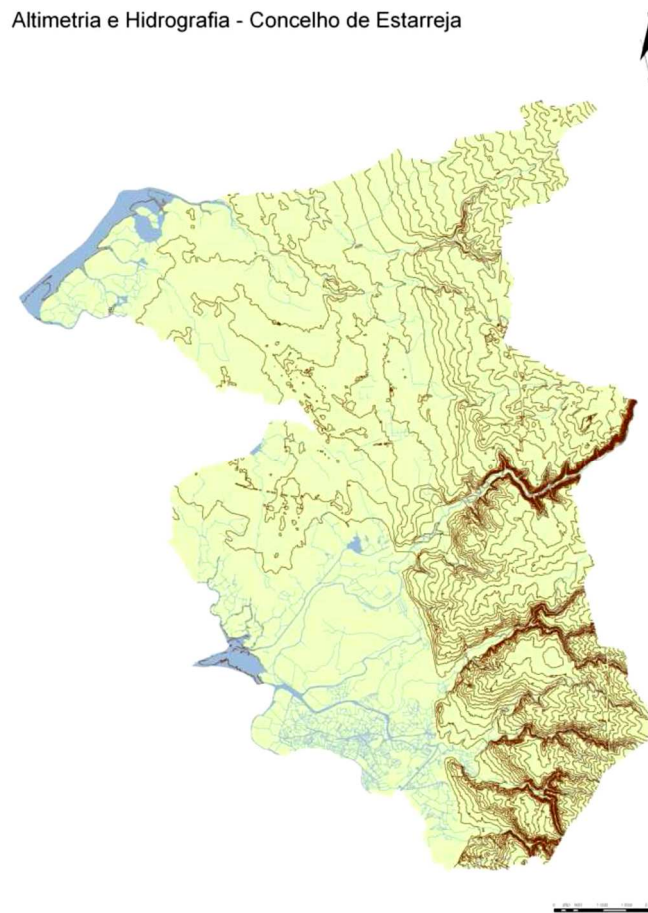


Figura 2.4 – Altimetria e hidrografia do concelho de Estarreja (Fonte: Sector de Inventariação e Gestão de Informação Geográfica – Câmara Municipal de Estarreja, extraído de Bastos, 2010).

- Zona Baixa: com níveis abaixo dos 10 metros, representa uma zona húmida que envolve a ria de Aveiro e consequentemente, apresenta grandes riscos de inundação assim como vários problemas de drenagem do solo. Corresponde a uma zona com baixa densidade populacional;
- Zona Intermédia: com uma variação entre os 10 e os 50 metros, representa uma zona maior desenvolvimento urbanístico e industrial, com uma maior densidade populacional e em que os terrenos agrícolas não têm riscos de inundação nem problemas de drenagem do solo.
- Zona Alta: com níveis acima dos 50 metros, maioritariamente ocupada por floresta, sem agricultura e sem população, com exceção de uma parte alta situada em Salreu onde se localiza uma mancha de terrenos com uso agrícola.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO CLIMA

Apesar da sua pequena extensão, Portugal tem um clima que varia significativamente entre regiões e lugares. As principais causas desta variedade são a latitude, a distância ao mar e, para regiões costeiras, a orientação predominante da linha de costa.

12 Enquadramento da área em estudo

Tendo em consideração a informação os dados meteorológicos registados na Estação de Estarreja do Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, para um período de 21 anos (1956 a 1977), e na Estação Meteorológica da Universidade de Aveiro (2000-2003), Estarreja integra numa faixa de climas temperados (com uma temperatura média anual que varia entre os 12 e 14 °C), de influência mediterrânea – Verão quente e seco -, com Invernos suaves.

Na figura 2.5 está representado o gráfico da variação das temperaturas registadas entre 2014 e 2015, verificando-se que a temperatura máxima ronda os 30 °C e a temperatura mínima os 0 °C.

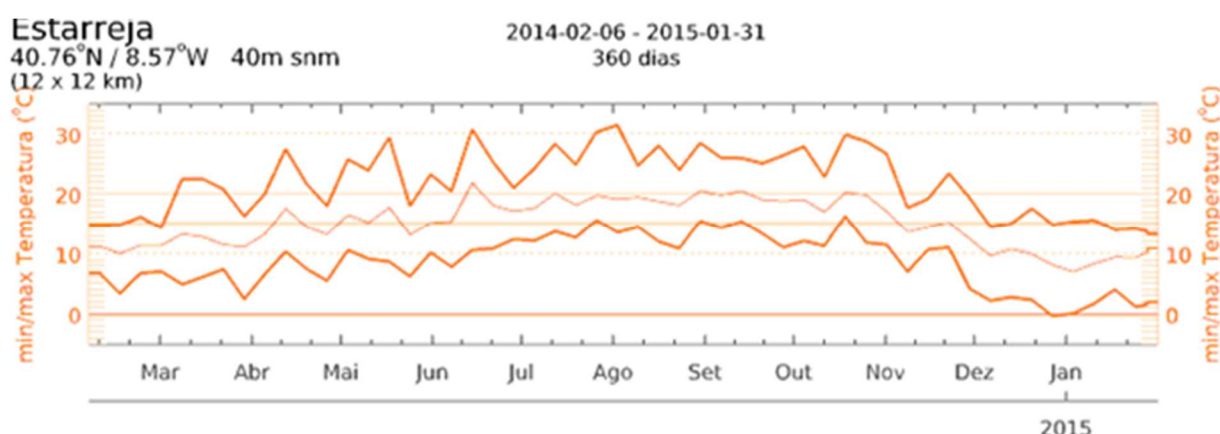


Figura 2.5 – Valores de temperatura registada entre o período de 2014-2015 em Estarreja (https://www.meteoblue.com/pt/tempo/previsao/archive/estarreja_portugal_2739837)

Segundo a classificação de Köppen, constitui um Clima do tipo Csb - Mesotérmico Temperado Húmido (temperatura média entre 10 ° e 18 °C); s- Estação seca no Verão (precipitação do mês mais seco do semestre mais quente inferior a um terço do mês mais chuvoso do semestre mais frio e inferior a 40 mm); b – Verão pouco quente, mas extenso (temperatura média do ar, no mês mais quente inferior a 22 °C, havendo mais de quatro meses cuja temperatura média é superior a 10 °C).

De acordo com informações recolhidas na estação climatológica de Aveiro a precipitação anual média na zona estudada é de aproximadamente 900 mm, com uma repartição de chuva muito irregular, assinalando um regime sujeito a grande oscilação anual: 80% da pluviosidade concentra-se no período húmido, observado entre outubro e abril, enquanto os restantes 20% repartem-se pelo período decorrente entre maio e setembro, evidenciando uma acentuada sazonalidade na distribuição das precipitações ao longo do ano (Neves, 2015).

Na figura 2.6 está representado o gráfico da precipitação entre os anos de 2014 e 2015. Verifica-se que há uma elevada precipitação nos meses relacionados com o Outono e o Inverno e uma escassez de precipitação nos meses de Verão e Primavera.

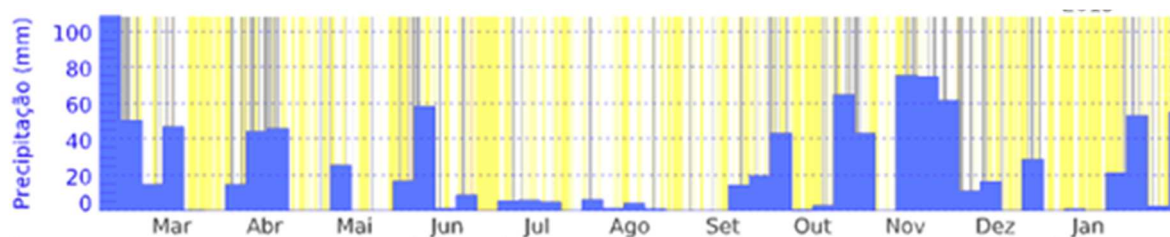


Figura 2.6 – Valores de precipitação registada entre o período de 2014-2015 em Estarreja (https://www.meteoblue.com/pt/tempo/previsao/archive/estarreja_portugal_2739837)

Dados registados entre 2000 e 2003 permitem constatar que os valores de Humidade média anual variam entre 71% e 78%. A humidade resulta da evaporação permanente verificada na Ria e também da contribuição da humidade trazida pelas brisas de verão influenciadas pela corrente do Golfo.

Relativamente ao regime de ventos verifica-se uma predominância dos ventos com direção Norte (N), sudeste (SE) e sul (S). No outono a predominância do vento N diminui, e a influência dos ventos de SE e S aumentam gradualmente (Quadro 2.3).

Quadro 2.3 - Estatísticas do vento – Ovar (retirado do site Windfinder)

Mês do ano	Jan	Fev	Mar	Abr	Maio	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Ano
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	1-12
Predominante Dir. do vento	↖	↖	↖	↖	↖	↖	↖	↖	↖	↖	↖	↖	↖
Probabilidade de vento >= 4 Beaufort (%)	17	24	28	24	27	30	29	27	18	20	18	15	23
Média													
Velocidade do vento (kts)	7	8	9	9	9	9	9	9	8	8	7	7	8
Temp. média do ar. (°C)	12	12	14	15	18	20	21	21	20	18	14	12	16

De acordo com a informação disponível no Quadro 2.4 constata-se que a velocidade média anual do vento variou entre os 5,86 Km/h e 8,89 Km/h, considerando-se o ano de 2001 mais ventoso.

Quadro 2.4 - Valores médios da velocidade de vento (Km/h) em Estarreja (Fonte: Torre Meteorológica do Departamento de Física – Universidade de Aveiro).

Ano	Mês												Média
	jan.	fev.	mar.	abr.	maio	jun.	jul.	ago.	set.	out.	nov.	dez.	
2000	7,41	6,04	7,58	11,03	1,40	4,60	7,58	8,14	5,30	5,63	8,00	9,26	6,83
2001	9,16	6,83	10,63	8,92	6,30 ⁽¹⁾	7,71	9,60	8,24	4,92	3,67	7,86	7,18	8,89
2002	6,89	7,31	7,25	7,36 ⁽²⁾	-(³)	-(³)	5,97	6,06	4,98	6,27	7,08	6,31	6,22
2003	7,61	6,26	5,33	8,13	9,09	6,84	4,67	3,23	3,47	5,57	5,76	4,35	5,86

Notas: ⁽¹⁾Faltam valores de dois dias: 30 e 31. Só são contabilizados 29 dias; ⁽²⁾Faltam dados a partir do dia 11. Só foram contabilizados 10 dias; ⁽³⁾Não existem dados registados neste mês.

Da análise da figura 2.7 verifica-se que nos anos de 2000 e 2001 a direção do vento foi predominantemente SE e N, respetivamente. Nos anos de 2002 e 2003 houve uma

14 Enquadramento da área em estudo

maior variação na direção do vento, contudo no ano de 2002 os ventos SW e SE foram os que predominaram. Já no ano de 2003 os ventos predominantes tinham direções N e E.

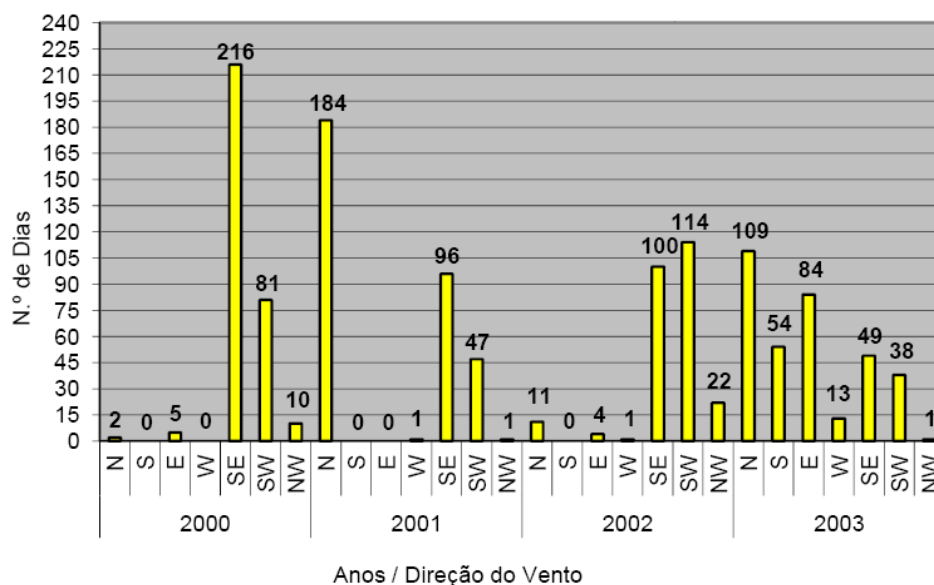


Figura 2.7 - Direção média do vento para o período compreendido entre 2000 e 2003.

A análise do regime de ventos desta região é essencial, pois é um dos fatores que condiciona bastante a qualidade do ar e a distribuição das poeiras.

Relativamente à radiação solar verifica-se variações médias anuais entre 177,94 w/m² e os 380,85 w/m², tendo vindo a diminuir ao longo dos anos 2000 e 2003. O período anual de maior intensidade de radiação está compreendido entre os meses de maio e agosto enquanto os valores de menor intensidade são observados entre os meses de outubro e dezembro.

2.4 QUALIDADE DO AR

Em relação à qualidade do ar no município de Estarreja é de esperar que nos locais mais próximos do Complexo Químico de Estarreja (CQE) a concentração de poluentes seja mais elevada.

O Quadro 2.5 apresenta o nível das emissões de poluentes registados na estação de Estarreja/Teixugueira localizada dentro do perímetro urbano na freguesia de Beduído.

Quadro 2.5 - Concentração (µg/m³) média anual de O₃, NO₂, SO₂, PM₁₀ e PM_{2.5} registada em 2011 (dados retirados da Agência Portuguesa do Ambiente).

Estação	Tipo de Ambiente	Tipo de Influência	O ₃	NO ₂	SO ₂	PM ₁₀	PM _{2.5}
Estarreja/Teixugueira	Suburbano	Industrial	34,7	19,1	6,0	33,7	16,6

Em relação ao Índice de Qualidade do Ar (Figura 2.8) verificou-se que a maioria dos dias foram classificados com “bom”.

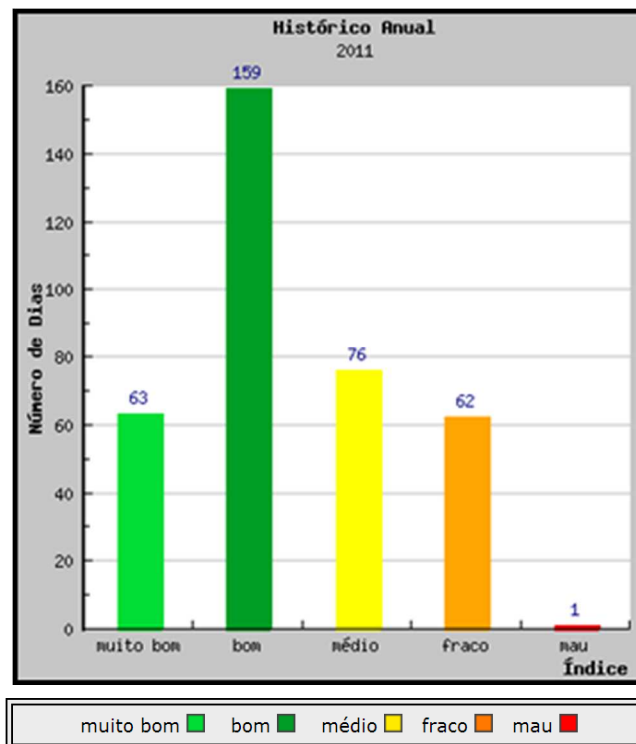


Figura 2.8– Índice de qualidade do ar da zona de Estarreja no ano de 2011.

Este índice é o resultado de uma média aritmética de cada concentração de poluentes em todas as estações da área. Os valores são comparados com as gamas de concentrações associadas com uma escala de cores, com grande importância dada aos poluentes mais tóxicos (Agência Portuguesa do Ambiente).

2.5 HIDROLOGIA E HIDROGEOLOGIA

A rede hidrográfica do concelho de Estarreja é relativamente densa e diversa (linhas de água doce - rios, ribeiras e valas e de água salgada - braços da ria, esteiros).

De entre as principais linhas de água destacam-se (Figura 2.9):

- Rio Antuã (o mais importante do concelho, com um caudal médio de 1,5 a 2 m³/s - mínimo 0,3 m³/s e máximo 50 m³/s). Este rio nasce em Romariz (Feira) e desagua no Largo do Laranjo, Ria de Aveiro;
- Rio Gonde, que atravessa o concelho na zona da freguesia de Avanca e desagua no Esteiro da Ribeira Nova;

Os Esteiros da Ria integrados no concelho incluem: Ribeira Nova (Pardilhó); Bulhas (Pardilhó); Areia Branca (Pardilhó); Aldeia (Pardilhó); Amieiro (Pardilhó); Veiros; Estarreja; Salreu; Canelas; Fermelã.

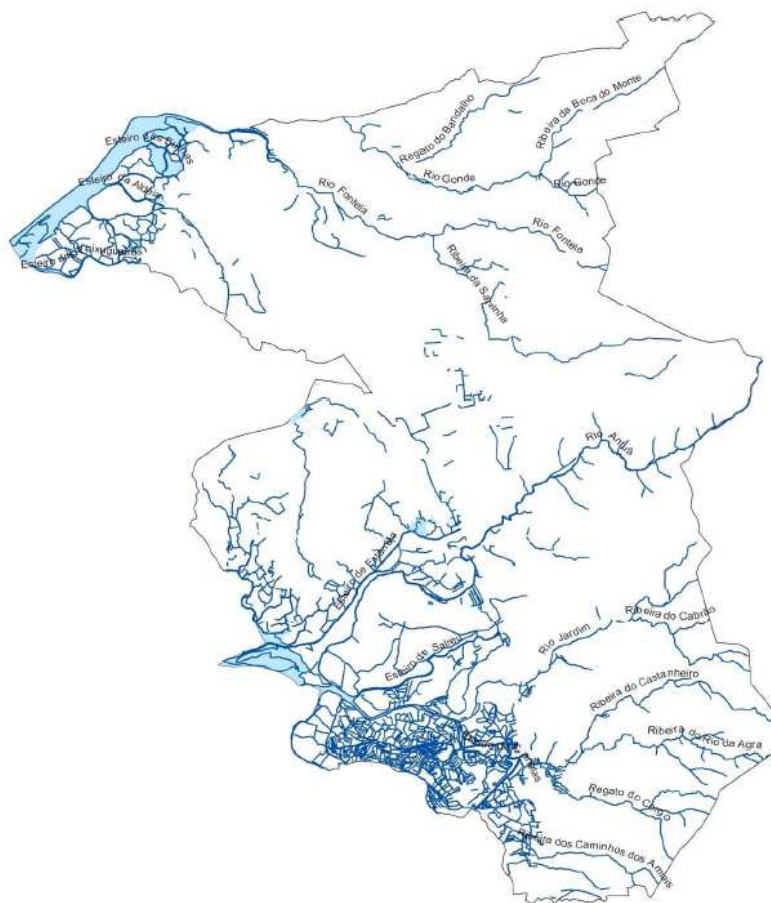


Figura 2.9 - Rede hidrográfica do concelho de Estarreja (Fonte: Relatório de caracterização física do concelho de Estarreja - Plano Diretor Municipal de Estarreja, 2012).

Relativamente à hidrogeologia podemos referir a presença de três unidades: aquífero superior, do meio e inferior.

O aquífero superior é representado por depósitos recentes de aluviões e dunas de areia com idade Holocénica (Condesso de Melo et al., 2002) Este aquífero é altamente permeável e é recarregado por infiltração das águas da chuva. Uma importante característica deste aquífero é a elevada vulnerabilidade à intrusão salina devido à alta permeabilidade dos depósitos de areia (Marques da Silva, 1990). Trata-se de um aquífero suscetível a possíveis contaminações visto que o CQE se localiza sobre o mesmo e é extremamente vulnerável à contaminação agrícola, urbana e industrial.

O aquífero inferior é formado por depósitos de praia antigos e terraços fluviais com idade Pilo-Pleistoceno. Nestes depósitos predominam areias grosseiras e cascalhos.

2.6 ENQUADRAMENTO INDUSTRIAL

Estarreja tem uma grande variedade de atividades industriais (Quadro 2.6) tais como produção de alimentos e bebidas, cortiça, têxteis, couro e processamento de madeira.

A agricultura é o setor económico mais importante (as principais fontes produtivas são o setor animal e o cultivo de milho).

Quadro 2.6 - Atividade industrial no distrito de Aveiro e Estarreja e distribuição dos trabalhadores nos diferentes setores de atividade (AIDA, 2006 in Cachada, 2007).

Atividade industrial (dados de 2003)	Estarreja	Distrito de Aveiro
Comidas e bebidas	1108	12499
Tecidos	53	9697
Roupas	87	4392
Produtos de couro	2	29744
Madeira	121	8189
Cortiça	2	13429
Celulose, papel e subprodutos	24	3370
Edição, impressão e reprodução de informações registradas	51	2317
Químicos	731	2389
Produção de artigos de borracha e plástico	35	6955
Metalurgias	2	4360
Produção de outros produtos minerais não-metálicos	104	17373
Fábricas de produtos metálicos	704	24415
Máquinas e equipamentos	58	12137
Produção de dispositivos elétricos	24	6914
Eletrónica	85	378
Produção de veículos, reboques e semi- reboques	3	7338
Produção de outros materiais de transporte	3	2967
Fábricas de móveis e outras indústrias não especificadas	291	9875

A maior parte da indústria química está localizada dentro do CQE, uma área industrial de 1 km². Geograficamente, o CQE situa-se a cerca de 1 Km do perímetro urbano de Estarreja e está situado numa zona em que há importantes vias de comunicação, nomeadamente a Estrada Nacional 109 (Porto – Aveiro – Leiria), a autoestrada Porto – Lisboa e a linha do caminho-de-ferro com um apeadeiro no próprio Complexo.

Este complexo foi criado, na década de 30, após ter sido instalada uma unidade de produção de cloro e soda pela empresa belga SAPEC. Posteriormente, em 1941 foi fundada a empresa Amoníaco Português (depois QUIMIGAL, e atualmente CUF-QI). Seguiu-se a UNITECA em 1950 (atualmente CUFQI), a CIRES em 1960 e a Isopor (atualmente Dow Portugal) em 1978.

Este complexo continuou a evoluir e em 2006 foi desenvolvido um acordo empresarial entre Dow, CUF e Ar Liquide – a CUF chegou a acordo com a multinacional Norte-

americana para ampliar a sua capacidade de produção no Complexo Químico de Estarreja, num projeto de cerca de 150 milhões de euros. O contrato, com o Grupo José de Mello, terminava em 2008 no entanto, este foi prolongado por mais 15 anos, contemplando um aumento de 90 mil para 160 mil toneladas de anilina.

De seguida apresenta-se uma breve caracterização das principais unidades fabris deste complexo.

- Grupo CUF (engloba as antigas unidades fabris da QUIMIGAL, UNITECA, Adubos de Portugal e Aliada Química de Portugal Lda (AQP): as matérias-primas usadas são o benzeno, amoníaco, cloreto de sódio e hidrogénio. Ao nível da produção, a QUIMIGAL produzia desde o início sulfato de amónio, a partir de ácido sulfúrico e amónia, e desde 1974 produz também ácido nítrico e nitrato de amónio. Estas produções pararam no início da década de 90 e uma nova unidade iniciou em 1978 a produção de ácido nítrico, anilina e nitrobenzeno, que ainda estão em execução. A UNITECA funciona desde 1950 e utilizava o cloreto de sódio, sal-gema, ácido clorídrico e mercúrio como matérias-primas. A principal produção era de cloro, hidróxido de sódio, hidrogénio, soda-cáustica, entre outros.
- Cires (Companhia Industrial de Resinas Sintéticas): empresa especializada no fabrico de polímeros de cloreto de vinilo, PVC. Iniciou a sua atividade em 1960 e hoje em dia é uma das mais modernas e competitivas unidades de produção de PVC na União Europeia.
- Dow: responsável pelo fabrico de produtos poliuretanos. Presente no país desde 1979 produz PMDI (metil difenil isocianato), matéria-prima usada para produção de espuma rígida de poliuretano e de elastómeros de poliuretano – serve para isolamento térmico.
- Air Liquide: fabricante de gases para a indústria, fornece clientes em indústrias dos mais diversos sectores, tais como a da siderurgia, alimentação e bebidas, eletrónica ou farmacêutica.
- A Prozinco iniciou a sua atividade em 1978 sob a denominação de Alexandre, Matos & Silva, Lda.

Também foi desenvolvido um projeto pelas várias empresas deste complexo - o projeto *PACOPAR - Painel Consultivo Comunitário do Programa de Atuação Responsável*. Este projeto teve a sua criação em 2001 e trata-se, em modo geral, de uma boa prática de diálogo entre uma indústria numa determinada região.

Vários estudos foram realizados em Estarreja a fim de avaliar a contaminação local. Os estudos realizados na envolvente do complexo químico relatam a ocorrência de altas

concentrações de metais/metaloídes potencialmente tóxicos no solo (por exemplo As, Hg, Pb e Zn) e nos sedimentos das valas de drenagem (Barradas, 1992; Costa & Jesus-Rydin, 2001; Inácio et al., 2001; Batista et al., 2002; Branco, 2007; Cachada et al., 2007; Reis et al., 2009; Inácio et al., 2010; Inácio et al., 2013).

O Quadro 2.7 apresenta as principais emissões poluentes para a água e ar de acordo com o registo europeu.

Quadro 2.7- Emissões para o ar e água, das indústrias de Estarreja em 2004 (European Pollutant Emission Register- EPER, 2007 in Cachada, 2007).

Indústria	Compostos	Emissões		Tipo de dados
		Ar (toneladas)	Água (toneladas)	
QUIMIGAL	Óxidos de Nitrogénio	251	-	M
	Óxido Nitroso (N ₂ O)	902	-	C
	Benzeno	1.80	-	M
UNITECA	Mercúrio e seus compostos	-	0.00714	M
	Cloretos	-	3,780	V
Dow Portugal	Cloretos	-	25,500	M
CIRES	Hidrofluorcarbonos	0.6	-	C
	Óxidos de Nitrogénio	598	-	M
	Óxidos de Enxofre	176	-	M
	Cádmio e seus compostos	0.123	-	M
	Carbono orgânico total	-	148	M
	Níquel e seus compostos	0.096	-	M

M = Medido; C = Calculado.

3 AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Com o intuito de estudar e compreender o comportamento geoquímico de um conjunto de elementos em amostras de poeiras recolhidas na região de Estarreja optou-se por analisar duas frações granulométricas. Neste capítulo, descrevem-se os procedimentos de amostragem e analíticos usados durante a execução do presente estudo.

3.1 AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste estudo foram colhidas 21 amostras de poeiras urbanas (Figura 3.1) em diferentes locais distribuídos pela área em estudo, tendo em consideração a localização dos parques infantis, das escolas, das igrejas, centros desportivos entre outros (Figura 3.2).

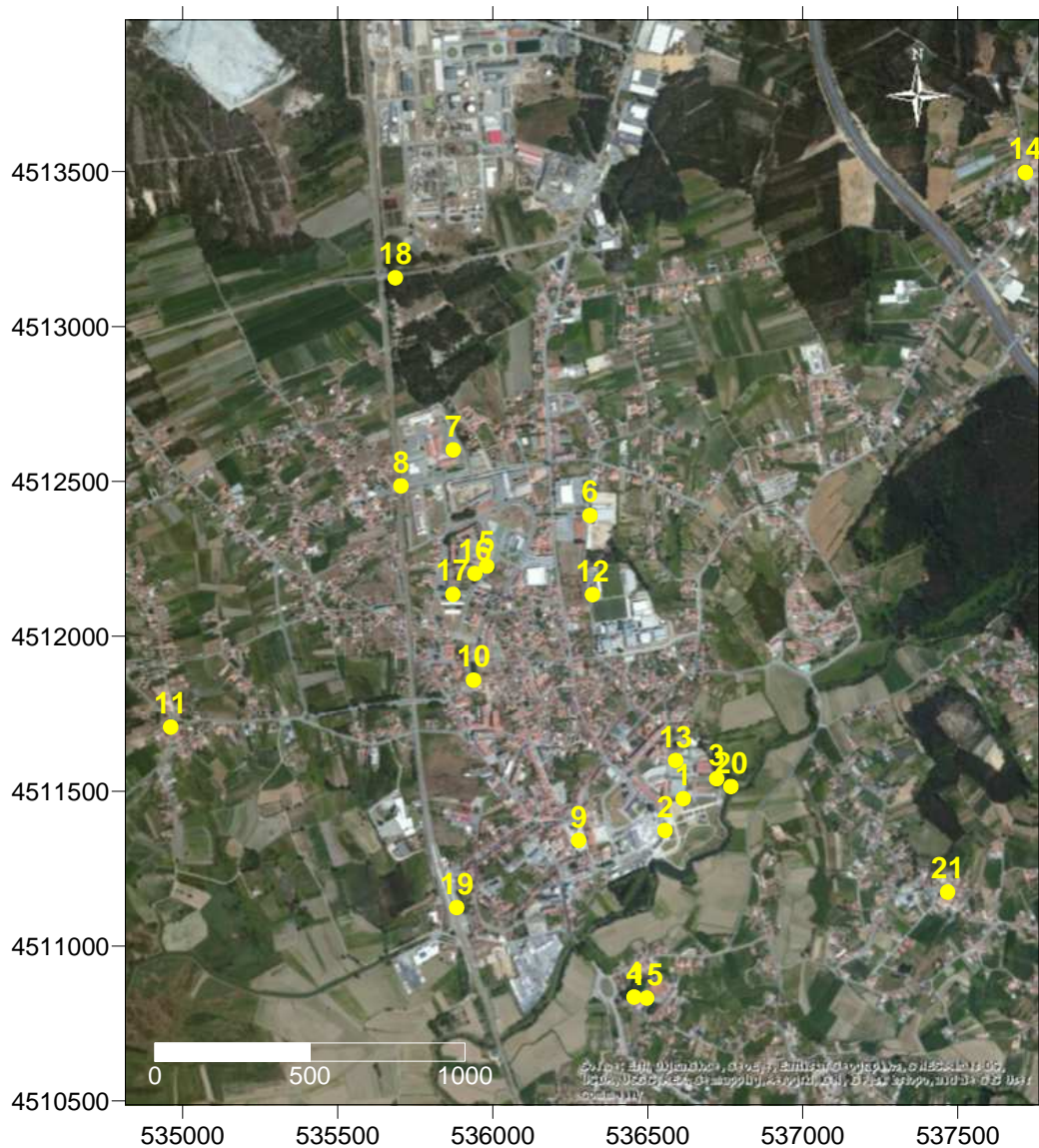


Figura 3.1 - Mapa com a localização dos diferentes pontos de amostragem.

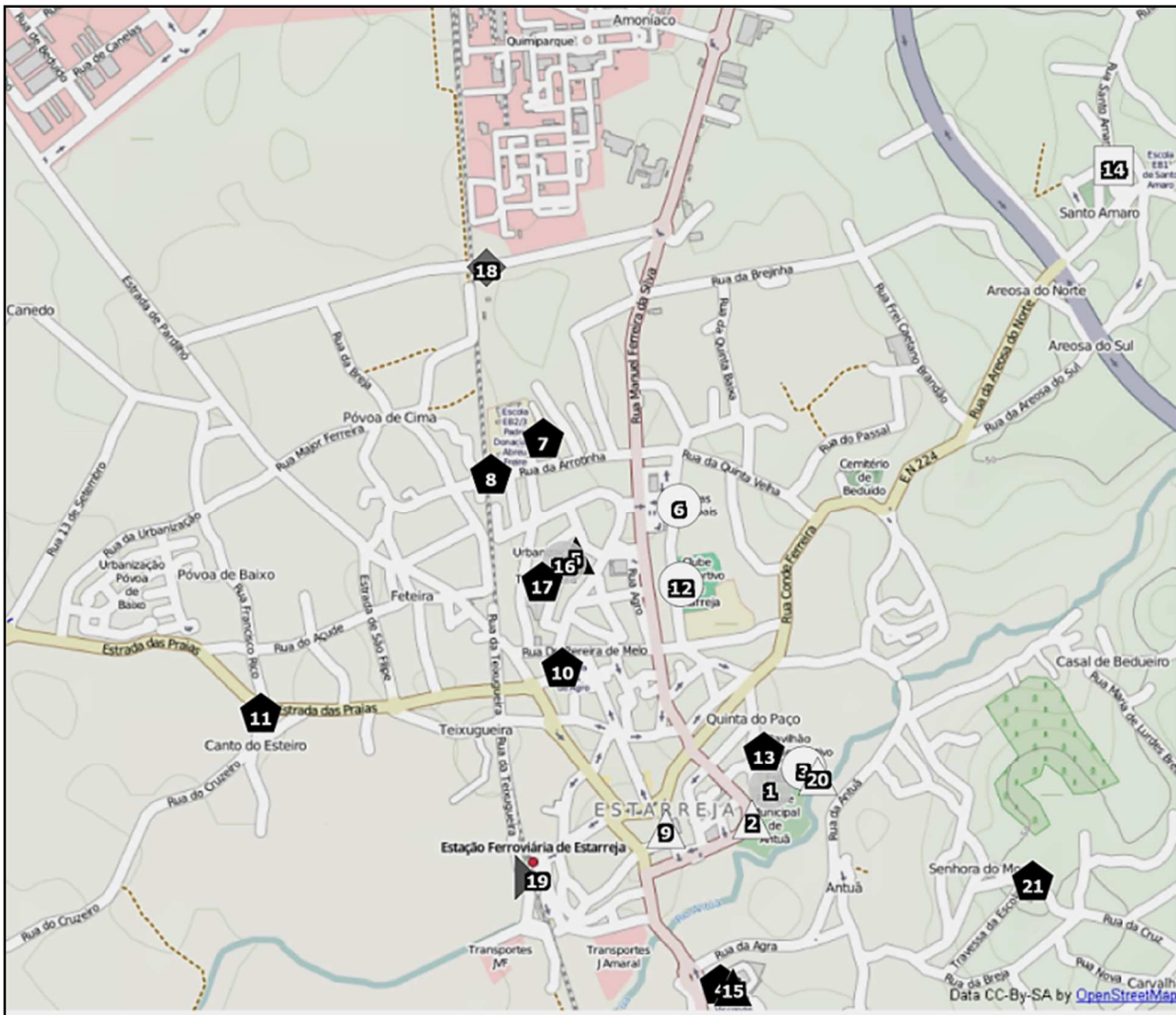


Figura 3.2- Mapa apresentando a tipologia dos diferentes pontos de amostragem selecionados para este estudo. Legenda: □- Igreja; ▲- Centro de Saúde; △- Áreas públicas; ● - Parques; ◆- Escolas; ◆- Poeiras; ○- Centro desportivo; ► - Estação de Comboios

A seleção destas áreas urbanas teve em atenção a presença frequente de crianças, visto que estas são mais vulneráveis à ingestão de poeiras quando brincam em locais deste tipo.

As poeiras foram recolhidas com uma vassoura pequena e uma pá de plástico e posteriormente colocadas em sacos de plástico devidamente identificados.

As amostras foram colocadas numa estufa a 40 °C para secagem e peneiradas num peneiro com uma malha de 250 µm. A fração <250 µm foi peneirada posteriormente num peneiro com malha de 63 µm e de 38 µm. Estas duas frações foram selecionadas devido ao diferente comportamento "ambiental" das mesmas. Um relatório emitido pela EPA (2000) aponta para a importância de estudar a fração menor que <250 µm dada a fácil aderência destas às mãos das crianças. Choate et al. (2006) em estudos realizados em poeiras demonstrou que a maioria das partículas que aderem às mãos são

<63 μm . Por outro lado Charlesworth et al. (2011) afirma que partículas <100 μm podem ser facilmente ressuspensas e que as partículas <63 μm tem uma alta capacidade de ligação e transporte de metais.

Neste estudo foram recolhidas também amostras relacionadas com o tráfego (designadas na literatura inglesa por *particles related traffic*) designadamente duas amostras de pó de desgaste dos calços dos travões (B1 e B2), e uma amostra representativa do desgaste da tinta de marcação dos pavimentos e estradas (P1), com o objetivo de avaliar a influência destas partículas nos resultados obtidos nas poeiras. A amostra B1 corresponde a uma amostra compósita de várias amostras de poeiras de travões recolhidas nas jantes de automóveis de cilindrada baixa a média e com idade superior a 10 anos enquanto a amostra B2 corresponde a uma amostra compósita de poeiras de travões de automóveis de cilindrada média a alta e com idade inferior a 10 anos. A amostra de tinta (P1) foi recolhida em diferentes pontos da estrada N109 sendo posteriormente lavada de forma a remover as partículas finas acumuladas à superfície.

A figura 3.3 resume de forma esquemática o procedimento utilizado neste estudo para o tratamento das amostras e respetiva análise.

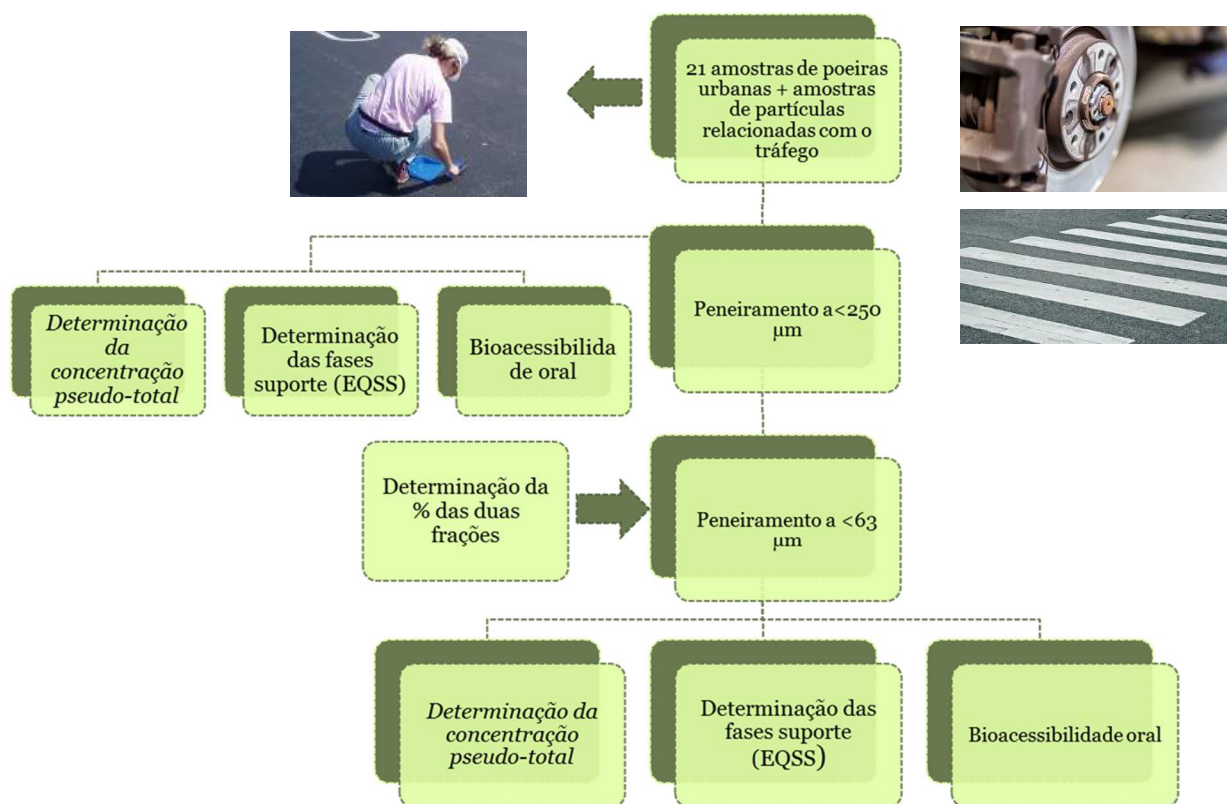


Figura 3.3 – Organograma das principais fases de tratamento físico e químico das amostras.

3.2 TRATAMENTO LABORATORIAL DAS AMOSTRAS

3.2.1 Determinação do pH e matéria orgânica nas amostras

As propriedades físico-químicas das amostras, como o pH e a matéria orgânica (MO), foram determinadas na fração <250 μm .

O pH foi determinado de acordo com a norma ISO10390:1994, numa suspensão de poeiras em água (H_2O) e numa solução de 0.01 mol/L de cloreto de cálcio (CaCl_2).

Para o ensaio pesaram-se 5 g de amostra para um tubo ao qual foi adicionado 25 mL de água ou cloreto de cálcio. A suspensão foi agitada com ajuda de um agitador mecânico durante 5 minutos, deixou-se repousar durante pelo menos 2 horas, mas não mais do que 24 h. Antes de proceder à medição, a suspensão foi agitada vigorosamente e o pH foi medido na suspensão em deposição. A determinação do pH foi feita duas vezes, após 2 e 20 horas. Para além das 21 amostras, foram consideradas quatro réplicas de amostras escolhidas aleatoriamente. Estas réplicas servem de controlo de qualidade da análise efetuada. A variação dos resultados de pH esteve sempre de acordo com os valores sugeridos no método ISO (Quadro 3.1).

Quadro 3.1 - Variação aceitável entre réplicas, de acordo com o intervalo de pH.

Intervalo de pH	Variação aceitável
pH < 7.0	0.15
7.0 < pH < 7.5	0.20
7.5 < pH < 8.0	0.30
pH > 8.0	0.40

O valor de pH foi registado após estabilização do mesmo (o valor durante um período de 5 segundos não variar mais do que 0.02 unidades).

O medidor de pH foi calibrado de acordo com as instruções do fabricante, usando soluções tampão comerciais de pH 4.0 e 7.0.

A percentagem de matéria orgânica foi estimada pela perda ao rubro (LOI – loss-on-ignition) a 430°C de acordo com a metodologia proposta por Schumacher (2002).

Para o ensaio pesaram-se 10 g de cada amostra de poeira, com exceção da amostra 9 e 10 que pelo fato de não haver quantidade suficiente de amostra utilizou-se apenas aproximadamente 5 g. Posteriormente as amostras foram secas a 105 °C durante quatro horas para remover a água residual. Depois de secas, as amostras foram calcinadas a 430 °C (durante cerca de 16 horas) até atingir um peso constante, e posteriormente colocadas a arrefecer num excicador. Cada amostra foi pesada, antes e depois de calcinada, e a perda de massa foi calculada (expressa como percentagem de perda de peso).

A precisão deste método foi avaliada calculando a variação entre a análise de quatro réplicas, sendo esta sempre inferior a 10% (Amaral, 2011).

3.2.2 Determinação dos teores pseudo-totais nas amostras

A análise química das amostras de poeiras urbanas assim como das amostras de poeiras relacionadas com o tráfego envolveu um procedimento de decomposição química de 1g de amostra com água-régia. Foram analisados 36 elementos (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, Tl, V, W e Zn) por ICP-MS no laboratório ACME Analytical Laboratories Ltd (ACME Anl. ISO9002 Accredited Lab, Canadá). O controlo de qualidade analítica dos dados foi realizado a partir da análise de amostras em duplicado e de materiais de referência (STD DSS e STD OREAS45CA utilizados pelo laboratório ACME para análise de solos e sedimentos). Os valores de precisão obtidos foram inferiores a 10% com exceção para o elemento Cr cujo valor foi ligeiramente superior (14,6%).

3.3 EXTRAÇÃO SELETIVA

Considerando-se que a disponibilidade e a mobilidade dos metais estão relacionadas entre si, ambientes com maior concentração de metais tóxicos móveis possuem maior risco potencial de incorporação destes pelo ecossistema.

O principal objetivo da Extração Química Seletiva Sequencial (EQSS) é estudar a distribuição dos metais nas diferentes fases suporte do material amostrado (Rose & Shur, 1971; Gatehouse et al., 1977; Hoffman & Fletcher, 1979; Fletcher, 1981, Cardoso Fonseca, 1982).

Na extração sequencial, os reagentes químicos são aplicados de forma sequencial, ou seja, em cada passo da sequência o reagente de extração é progressivamente mais forte, sendo capaz de dissolver seletivamente os constituintes mineralógicos das amostras. Contudo, existem vários fatores que influenciam o sucesso da sequência de extração como por exemplo: (a) as propriedades químicas dos reagentes utilizados, (b) a sua seletividade e a posição do reagente na sequência; (c) os parâmetros experimentais (tempo e natureza de contacto, peso da amostra versus volume da solução, entre outros) (Kersten & Forstner, 1989).

Neste trabalho foi utilizado a sequência desenvolvida por Cardoso Fonseca (1982), com as alterações posteriores implementadas por Patinha et al. (2014). Os reagentes utilizados na sequência e as respetivas fases-suporte em cada amostra são os seguintes:

- Acetato de Amónio (pH = 7.0) – elementos ligados aos catiões de troca;

- Acetato de Amónio (pH = 4.5) – elementos ligados aos carbonatos;
- Cloridrato de Hidroxilamina – elementos ligados óxidos de manganês;
- Reagente de Tamm no escuro – elementos ligados óxidos de ferro amorfos;
- Peróxido de hidrogénio – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos;
- Reagente de Tamm UV (com radiação Ultra Violeta) – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos;
- Mistura de ácidos – elementos associados ao resíduo.

Para o ensaio de extração química seletiva sequencial foram selecionadas as amostras 1, 2, 4, 5, 8, 13, 14, 17, 18, 20 e 21.

3.3.1 Extração com acetato de amónio pH = 7

Para a 1ª etapa da extração pesou-se 1g de amostra às quais se adicionou 20 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - 1M pH=7. Levou-se a agitar no agitador mecânico horizontal durante 60 minutos, seguindo-se a centrifugação e a filtração. Ao resíduo foram adicionados novamente 20 ml da solução e foram agitados pelo agitador mecânico horizontal durante 180 minutos. Repetindo a centrifugação e a filtração. Este processo foi repetido mais duas vezes, de modo a obter um tempo final de extração de 9 horas.

Para preparar uma solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - 1M, pH=7, dissolveu-se 77.08 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ num copo com água destilada utilizando um agitador magnético. Após a dissolução, transferiu-se a solução para um copo de 1000 ml, completou-se o volume com água destilada e verificou-se o pH da solução.

3.3.2 Extração com acetato de amónio pH = 4.5

Ao resíduo da etapa anterior, adicionaram-se 20 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M pH=4.5. Colocou-se o tudo no agitador mecânico horizontal durante 8 horas seguindo-se a centrifugação e a filtração. O resíduo foi colocado a secar à temperatura de 40°C e guardado para dar continuidade às etapas seguintes.

Para preparar uma solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a 1M, pH=4.5, dissolveu-se 77.08 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ num copo com água destilada utilizando um agitador magnético. Após a dissolução, transferiu-se a solução para um copo de 1000 ml, completou-se o volume com água destilada e verificou-se o pH da solução com o medidor de pH. Visto que o pH era neutro, houve necessidade acidificar a solução adicionando umas gotas de HCl até que o pH atingir um valor aproximado de 4.5.

3.3.3 Extração com o Cloridrato de Hidroxilamina

Ao resíduo da extração com o acetato de amónio pH = 4.5, adicionaram-se 20 ml de cloridrato de hidroxilamina. Os tubos foram colocados no agitador mecânico horizontal durante 8 horas, seguindo-se a centrifugação e a filtração. Considerando que o

cloridrato de hidroxilamina interfere com a chama de ar/acetileno o sobrenadante foi colocado num copo numa placa de aquecimento com uma temperatura de aproximadamente 50 °C, até evaporar. Ao resíduo da evaporação adicionou-se 2 ml de ácido nítrico e deixou-se a evaporar novamente. Ao novo resíduo adicionou-se 10 ml de ácido clorídrico até dissolução completa do resíduo. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 ml e para perfazer o volume adicionou-se HCl. Para finalizar a solução foi vertida para o respetivo tubo já identificado e o resíduo foi guardado para dar continuidade às etapas seguintes.

Para preparar a solução de Cloridrato de Hidroxilamina 0.05M pesaram-se 6.949 g de Cloridrato de Hidroxilamina. Num balão volumétrico de 2000 ml adicionou-se aproximadamente 1000 ml da solução de HNO₃ e transferiu-se o Cloridrato de Hidroxilamina para se dissolver. Agitou-se e o volume foi completado com a solução de HNO₃.

Para preparar a solução de HNO₃ 0.026 M foi necessário diluir 3.6 ml de HNO₃ (65%) em aproximadamente 1000 ml de água destilada num balão volumétrico de 2000 ml. Agitar e perfazer o volume com água destilada.

3.3.4 Extração com o Tamm no escuro

Ao resíduo da fase anterior adicionou-se 40 ml do reagente de Tamm. Os tubos foram colocados na obscuridade e colocados a agitar no agitador mecânico durante 8 horas seguindo-se a centrifugação e a filtração. O resíduo foi guardado. O sobrenadante foi transferido para um copo de vidro e colocado numa placa de aquecimento a uma temperatura média de 50 °C. De modo a destruir os cristais de oxalato de amónio foram adicionados 3 ml de peróxido de hidrogénio à solução, deixando-a evaporar até destruição total dos cristais (se for necessário adicionar mais 1 ml de peróxido de hidrogénio). Após a solução evaporar adicionou-se 1 ml de ácido nítrico e um pouco de água destilada e verteu-se a solução para um balão volumétrico de 25 ml e para perfazer este volume foi usada água destilada. Transferiu-se a solução para o respetivo tubo e o resíduo foi guardado para dar continuidade às etapas seguintes.

Para preparar este reagente foi necessário diluir 25.2 g de ácido oxálico [(COOH)₂.2H₂O] e 49.8 g de [(NH₄)₂C₂O₄.H₄O] num copo com água destilada utilizando um agitador magnético.

Após a dissolução, transferiu-se a solução para um balão de 2000 ml e completou-se o volume com água destilada.

3.3.5 Extração com o Peróxido de Hidrogénio

Ao resíduo da fase anterior adicionou-se 5 ml de peróxido de hidrogénio e colocaram-se os tubos na placa de aquecimento a uma temperatura aproximadamente de 60 °C até evaporar. Em caso de reação violenta (bastante efervescência) foram adicionadas umas gotas de álcool para atenuar. Deixou-se evaporar novamente. Adicionou-se 1 ml de peróxido de hidrogénio à amostra e levou-se a evaporar. Repetiu-se este último ponto até que o resíduo deixasse de ter reação com o peróxido de hidrogénio. Quando evaporou na totalidade adicionou-se 1 ml de ácido nítrico e umas gotas de água destilada. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 25 ml perfazendo o volume com água destilada. Transferiu-se a solução para o respetivo tubo e procedeu-se à respetiva análise e o resíduo foi guardado para dar continuidade às etapas seguintes.

3.3.6 Extração com o Tamm sob radiação U.V.

Ao resíduo da fase anterior adicionou-se 40 ml do reagente Tamm. Os tubos foram colocados sob uma lâmpada de radiação U.V. durante 8 horas, agitando periodicamente os tubos. Posteriormente procedeu-se à centrifugação e a respetiva filtração. O resíduo foi guardado. O sobrenadante foi transferido para um copo que foi colocado numa placa de aquecimento a uma temperatura média de 50 °C. De modo a destruir os cristais de oxalato de amónio foram adicionados 3 ml de peróxido de hidrogénio à solução, deixando-a evaporar até destruição total dos cristais (se for necessário adicionar mais 1 ml de peróxido de hidrogénio). Após a solução evaporar adicionou-se 1 ml de ácido nítrico e um pouco de água destilada e verteu-se a solução para um balão volumétrico de 25 ml e para perfazer este volume foi usada água destilada. Transferiu-se a solução para o respetivo tubo e o resíduo foi guardado para dar continuidade às etapas seguintes.

3.3.7 Ataque ácido do resíduo

O resíduo da fase anterior foi colocado na estufa a secar e após a secagem adicionaram-se 3 ml de ácido clorídrico e 2 ml de ácido nítrico. As amostras foram colocadas sobre uma placa de aquecimento a uma temperatura média de 50 °C. Procedeu-se à retoma do resíduo com 1 ml de ácido nítrico e um pouco de água destilada. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 ml e para perfazer o volume utilizou-se água destilada. Transferiu-se a solução para o respetivo tubo para centrifugar e filtrar. Todas as soluções correspondentes às diferentes etapas da sequência foram analisadas utilizando um Espectrofotómetro de Absorção Atómica GBC 906, disponível no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e/ou um Espectrómetros ICP-

MS Thermo X Series e um ICP-OES Jobin Yvon Activa M., existente no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro.

Os Índices de Fiabilidade (calculados pela razão entre a soma das concentrações individuais de cada etapa da extração e o teor total da amostra) variaram entre 81 e 113% (Cu: fração <250 μm - 81 a 105%; fração <63 μm - 85% a 111%; Pb: fração <250 μm - 81 a 101%; fração <63 μm - 82% a 102%; Zn: fração <250 μm - 83 a 103%; fração <63 μm - 84% a 103%). Os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Fonseca e Martin (1986), Patinha et al. (2004) e Reis et al. (2012).

3.4 BIOACESSIBILIDADE ORAL (MÉTODO UBM)

Nos últimos anos, os testes de bioacessibilidade oral têm sido alvo de grande interesse para melhorar a avaliação dos riscos para a saúde humana em estudos de terrenos contaminados (Nathanail et al. 2004, 2009; Botão et al., 2009).

A bioacessibilidade de metais é definida como a fração que é solúvel no ambiente gastrointestinal e por sua vez fica disponível para ser absorvido pelo organismo (Paustenbach, 2000). Esta fração representa a concentração máxima operacionalmente definida de um contaminante disponível para absorção, ou seja, o valor máximo que pode ser transferido para o sistema sanguíneo (ou linfático) e, conseqüentemente, a fração biodisponível (Oomen et al., 2002). Os procedimentos da bioacessibilidade oral pretendem simular a digestão humana e desse modo avaliar a fração de contaminante libertada pelas substâncias ingeridas acidentalmente ou intencionalmente (Plumlee et al., 2006).

A determinação da bioacessibilidade oral humana baseia-se na simulação do sistema gastrointestinal humano, para tal são usados fluidos digestivos sintéticos que simulam os fluidos presentes no sistema digestivo, a saliva e o suco gástrico. Este tipo de teste é importante para identificar a presença de substâncias perigosas, como metais pesados, que podem ser prejudiciais para a saúde humana.

Os métodos de extração da bioacessibilidade humana *in vitro* vão desde testes de extração química ou de lixiviação muito simples, até testes avançados que simulam o processo de digestão humana em detalhe. O teste *in vitro* descrito em Wragg et al. (2011) usa a fração inferior a 250 μm por ser aquela que adere mais facilmente às mãos das crianças. O protocolo UBM (Método Unificado de Barge) consiste em duas sequências de extração paralelas e simulam os processos químicos que ocorrem na boca, estômago e intestino usando soluções digestivas sintéticas de acordo com os

tempos de trânsito fisiológicos (Denys et al., 2007). A cada fluido digestivo foram incorporadas soluções inorgânicas, orgânicas e enzimas específicas. As soluções inorgânicas contêm sais inorgânicos como o cloreto de potássio (KCl), o cloreto de sódio (NaCl) etc. As soluções orgânicas contêm compostos orgânicos como a ureia, a glicose etc.

A figura 3.4 apresenta esquematicamente o procedimento UBM. Neste estudo os ensaios de bioacessibilidade foram aplicados nas amostras de poeiras 1, 2, 4, 5, 8, 13, 14, 17, 18, 20, 21 e em ambas as frações ($<250\ \mu\text{m}$ e $<63\ \mu\text{m}$) assim como nas amostras relacionadas com o tráfego (pó dos travões dos carros e tinta das passadeiras/estradas).

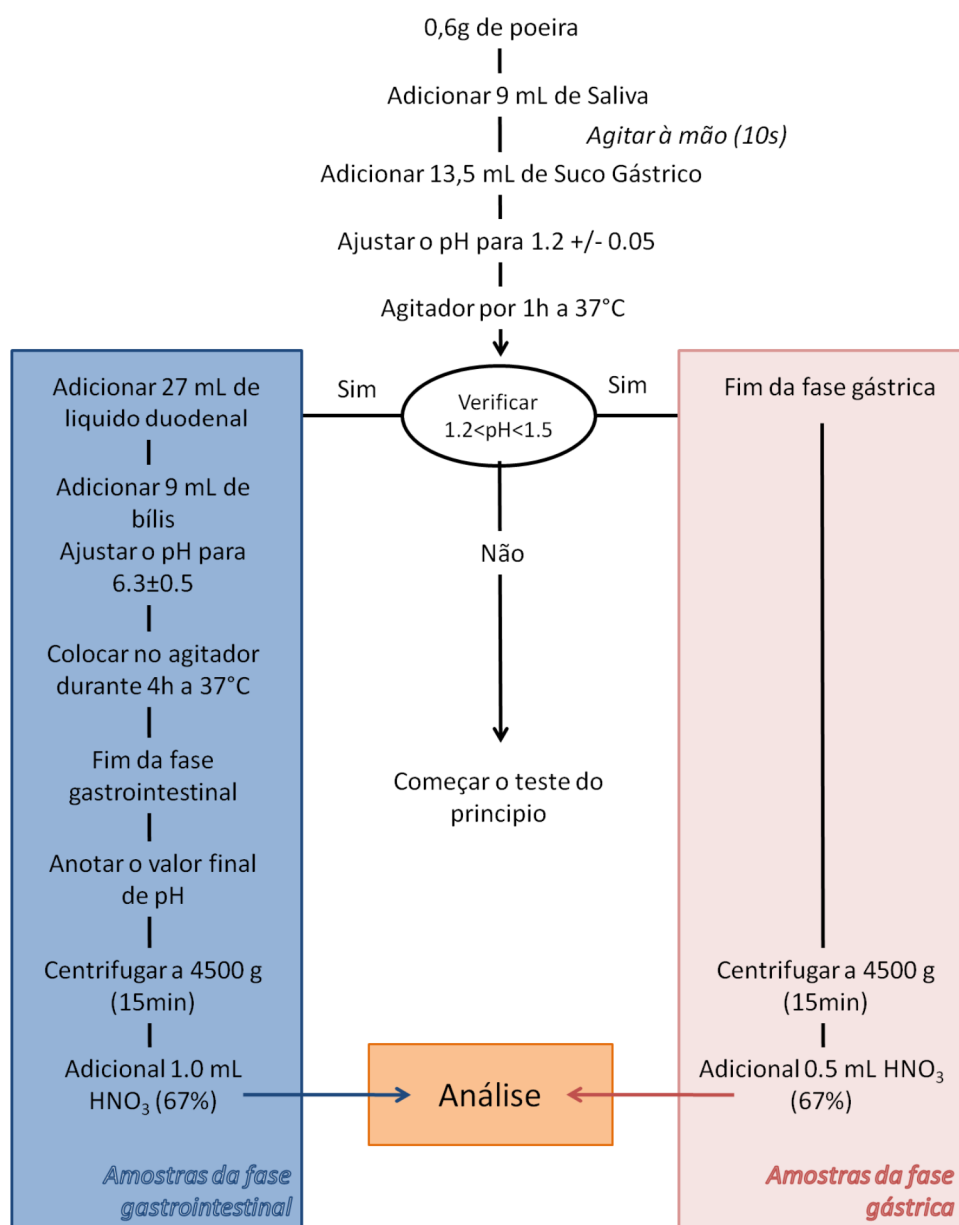


Figura 3.4- Diagrama esquemático do método UBM (adaptado de <https://www.bgs.ac.uk/barge/ubm.html>).

Neste trabalho apenas se realizou o procedimento relativo à fase gástrica, pelo fato de esta fase ser a mais conservativa para os elementos estudados (Cu, Pb e Zn), isto é apresenta teores bioacessíveis mais elevados do que a fase gastrointestinal (Patinha et al., 2015(a)). Para o efeito pesaram-se 0.6 g de amostra seca (<250 μm e <63 μm) para tubos e de seguida adicionaram-se 9.0 ml de saliva. Taparam-se os tubos e agitaram-se os mesmos manualmente durante 9 segundos, em seguida adicionou-se 13.5 ml de suco gástrico e ajusta-se o valor de pH, este valor deverá ser 1.2 ± 0.05 . De seguida coloca-se os tubos num agitador com rotação sem fim durante 1 hora que se encontra no interior de uma incubadora a 37 °C (simulação da temperatura do corpo humano).

Após uma hora volta-se a medir o pH (o pH deve variar entre 1.2-1.5). Se o valor de pH estiver dentro da gama de valores a fase gástrica está finalizada, sendo a amostra centrifugada a 3000 g durante 5 minutos. Remove-se o sobrenadante pipetando 5 ml de solução para um frasco e preserva-se com a adição de 45 ml de HNO_3 (0.1 M). Guarda-se a amostra a uma temperatura inferior a 8 °C.

As concentrações de Cu, Pb e Zn nos extratos gástricos foram determinadas por ICP-MS em laboratório comercial.

Os resultados deste teste são expressos em mg de contaminantes bioacessíveis por kg de amostra sólida, podendo também ser expresso como a razão entre a concentração máxima extraída (na fase gástrica) e a concentração pseudo-total do elemento na amostra em estudo, isto é a fração bioacessível.

A fração bioacessível (Bf) é a quantidade de elementos potencialmente tóxicos que pode ser libertada durante a digestão sendo a quantidade máxima de contaminante disponível para ser assimilada por absorção intestinal e que pode ser tóxica (Oomen et al., 2002).

Para controlo de qualidade do método foi realizado paralelamente o ensaio em duplicados amostrais (amostras 2, 13 e 20), num material de referência (BGS 102) e num branco. De referir que até à data não existe material certificado para estimar a bioacessibilidade dos metais. No entanto, o material de referência BGS 102 utilizado no controlo de qualidade analítica foi submetido a uma intercalibração internacional (Wragg, 2011). Os valores obtidos da análise do material de referência (n=4) estavam de acordo com os valores propostos por Wragg et al. (2009, 2011) e por Appleton et al. (2012): Pb - $18.01 \pm 1.9 \text{ mg kg}^{-1}$ no estudo/ $12.8 \pm 6.0 \text{ mg kg}^{-1}$ como referência; Zn - $37.18 \pm 1.6 \text{ mg kg}^{-1}$ no estudo/não existe valor de referência proposto).

A análise dos duplicados dos ensaios da fase gástrica mostrou que os resultados dos valores de precisão analítica foram inferiores a 10% para os elementos Cu, Pb e Zn. Os resultados dos brancos analíticos foram abaixo de 0.024 mg L⁻¹ para o Cu, 0.001 mg L⁻¹ para o Pb e 0.004 mg L⁻¹ para o Zn.

A figura 3.5 esquematiza o procedimento analítico adotado neste estudo relativamente à determinação das concentrações pseudo-totais, a determinação das concentrações associadas às diferentes fases-suporte e às concentrações obtidas nos ensaios para a determinação da bioacessibilidade oral.

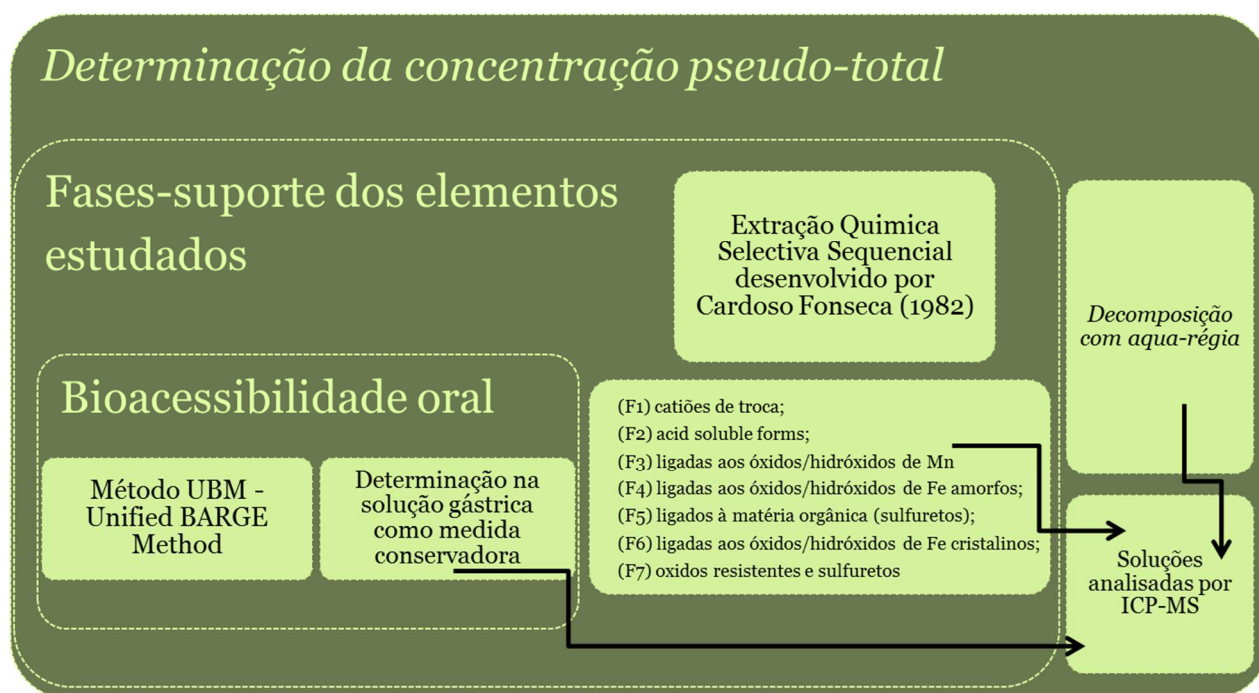


Figura 3.5 - Procedimento analítico adotado neste estudo relativamente à determinação das concentrações pseudo-totais, a determinação das concentrações associadas às diferentes fases-suporte e às concentrações obtidas nos ensaios para a determinação da bioacessibilidade oral.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O DRX é um dos únicos, se não o único, método capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas dos minerais presentes nas amostras (Brindley, 1980).

Este método é considerado uma técnica padrão na identificação e no estudo de minerais (Brindley, 1980; Moore, Reynolds Jr, 1989, Fabris et al, 2009). Quando os feixes de raios X incidem numa família de planos da amostra num ângulo θ , e se a Lei de Bragg for satisfeita, ocorre a difração (Whittig, 1965; Cullity, 1978; Borges, 1980; Schulze, 1989).

Neste estudo usou-se o método das poeiras cristalinas (difractometria de pós), em que o comprimento de onda é mantido constante e apenas varia o ângulo de difração. A

intensidade dos picos de difração fornece uma base para a estimativa da concentração dos minerais presentes na amostra.

Nos estudos de difração foi utilizada cerca de 1g de amostra seca que foi exposta a um feixe de raio-X. As análises foram realizadas nas amostras originais assim como nas amostras submetidas às duas primeiras fases da Extração Seletiva.

O equipamento usado foi um Espectrofotómetro de Difração de Raios-X da marca Philips e modelo X'pert-PRO MPD com goniómetro PW3050/60 e utilização de radiação Ka Cu.

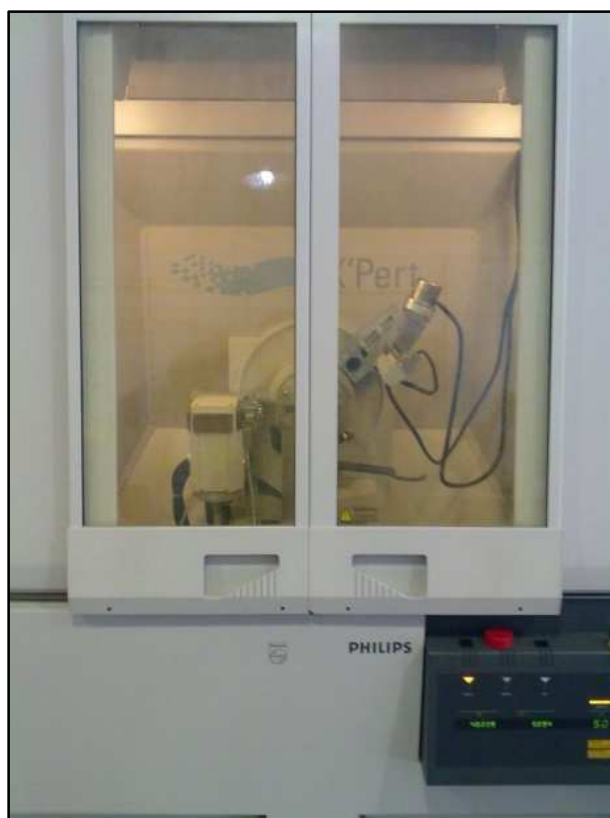


Figura 3.6– Difratómetro de Raios X - Difractor X'pert-PRO MPD.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Neste trabalho recorreu-se à técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR) com o objetivo de auxiliar a identificação dos principais grupos funcionais das fases cristalinas e amorfas presentes nas poeiras de travões, prévia e seguidamente a se ter submetido as amostras aos ensaios de bioacessibilidade oral.

A preparação das amostras para a respetiva análise consistiu na mistura de 2 mg de cada amostra, devidamente seca, com 200 mg de KBr, que foi depois sujeita a uma pressão de 10 kg cm⁻² para obtenção de uma pastilha esférica com 1,5 cm de diâmetro.

A análise foi realizada no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, com recurso a um espectrómetro de infravermelho da marca Bruker (Modelo Tensor-27), numa gama de número de onde de 400-4000 cm^{-1} .

3.7 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

A avaliação da morfologia e respetiva análise semi-quantitativa das poeiras urbanas, das poeiras de travões e da tinta de marcação dos pavimentos e estradas (antes e após sujeição das amostras ao ensaios de bioacessibilidade oral) foi efetuada por Microscopia Eletrónica de Varrimento analítica e de alta resolução (HR-SEM-SE), com recurso a um microscópio da marca Hitachi (modelo SU-70), no Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. Este equipamento está equipado com um feixe de emissão Schottky (SE), apetrechado com detetores de eletrões secundários e retrodifundidos, acoplado a um sistema de microanálise de dispersão de energia de raios-X/EDS da marca Bruker (modelo QUANTAX 400). As amostras foram inicialmente dispersas numa fita de carbono condutiva de dupla face, e depois sujeitas a um processo de cobrimento com carbono. A distribuição do tamanho das partículas foi determinação por análise de imagem, através da medição dos eixos máximo e mínimo de cerca de 100 partículas de cada amostra.

3.8 TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados resultantes das análises das amostras de poeiras urbanas foram tratados utilizando um conjunto de métodos de estatística univariada, bivariada e multivariada. Neste item descrevem-se de forma sucinta os métodos utilizados neste estudo recorrendo à utilização dos programas Statistica 9.0®, Surfer 8.0 e Grapher 7.0 da Golden Software®.

3.8.1 Métodos de análise univariada

Para iniciar o tratamento dos dados foi utilizada a análise univariada, onde cada variável é estudada isoladamente e de forma descritiva.

A estatística univariada é um método simples e robusto que se apoia num conjunto de medidas de síntese e representações gráficas para resumir um conjunto de dados quantitativos. Esta informação pode ser representada por histogramas e diagramas de extremos e quartis (box-plots). O principal objetivo desta fase é apresentar os dados obtidos em forma de tabelas e gráficos para que estes sejam de fácil análise. É de salientar que as medidas de localização (ou de tendência central) são a média e a

mediana e as medidas de dispersão são a amplitude (máximo-mínimo), o desvio padrão, a assimetria e a curtose.

Um diagrama de extremos e quartis, o método mais simples de comparar o comportamento do conjunto de dados e analisar a forma como os dados se distribuem nomeadamente quanto à maior ou menor concentração dos dados, à sua simetria e existência de valores aberrantes (outliers).

Um diagrama de extremos e quartis baseia-se exclusivamente na estrutura inerente dos dados, não partindo de qualquer tipo de assunção que se possa fazer relativamente à normalidade da distribuição dos dados (Ferreira, 2004).

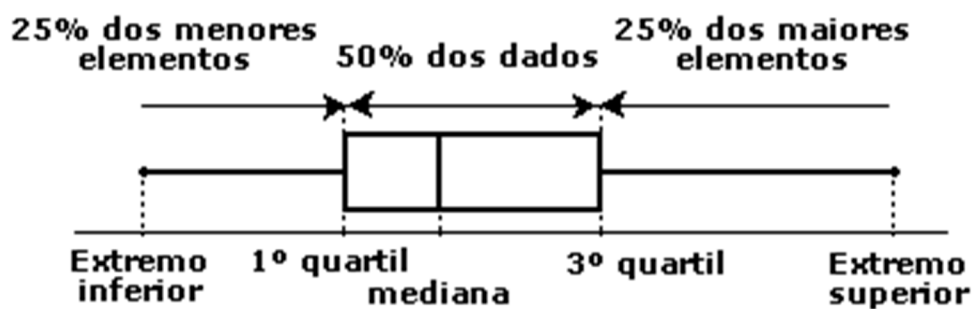


Figura 3.7- Diagrama de extremos e quartis (fonte: http://www.alea.pt/html/nocoes/html/cap3_2_36.html).

O conjunto dos valores da amostra compreendidos entre o 1º e o 3º quartil (Q1 e Q3) é representado por um retângulo (caixa) com o valor da mediana indicada por uma barra. A largura do retângulo não dá qualquer informação, pelo que pode ser qualquer. Consideram-se seguidamente duas linhas que unem os meios dos lados do retângulo com os extremos da amostra (Figura 3.7).

As medidas de síntese calculadas neste trabalho utilizando o programa Statistica 9.0® foram a média, mediana, mínimo e máximo. As medidas de dispersão apresentadas são a variância e o desvio padrão. As medidas de assimetria que se apresentam e discutem são o coeficiente de assimetria (S), e a curtose (Curt).

3.8.2 Métodos de análise bivariada

A análise bivariada de dados pretende apurar a existência de correlação entre dois dos elementos (variáveis). A correlação entre duas ou mais variáveis pode variar entre -1.0 e +1.0, sendo estes valores o espelho de uma correlação perfeita, quer seja ela positiva ou negativa. Os valores de correlação acima de -0.5 e abaixo de +0.5 representam variáveis correlacionadas entre si (Davies, 1986).

No presente estudo recorreu-se ao cálculo dos coeficientes de Pearson e Spearman para apresentar a correlação entre as diferentes variáveis. O coeficiente de Pearson determina o grau de proporcionalidade entre os teores de duas variáveis, isto é, o coeficiente é calculado sobre os dados observados. Já o coeficiente de Spearman é um método não paramétrico, que se baseia, não nos valores, mas sim no número de ordem e na posição que cada valor ocupa no conjunto final. Assim sendo, este coeficiente apresenta maior robustez uma vez que não depende tanto de valores anómalos (Ferreira, 2004).

3.8.3 Métodos de análise multivariada

As técnicas de análise multivariada de dados sofreram um grande desenvolvimento nas últimas décadas, sobretudo devido ao grande desenvolvimento das ferramentas de análise, e consequentemente, obtenção de resultados com rapidez e segurança.

A aplicação destes métodos conduz a representações simplificadas de matrizes de dados de grandes dimensões, sendo por isso utensílios de síntese notáveis, sendo a interpretação dos dados muito mais fácil.

Análise em componentes principais (ACP)

O objetivo da Análise de Componentes Principais (ACP) é permitir a visualização e a redução dos dados e, para tal, as variáveis e os indivíduos são projetados em gráficos planos de duas dimensões definidos por um pequeno número de eixos.

Análise em Componente Principais (ACP) apoia-se num conjunto de valores numéricos resultantes de um conjunto de medidas (quadro input) e como output obtêm as relações/associações entre os teores nos diferentes elementos (variáveis), bem como entre as amostras. O objetivo deste método descritivo consiste em generalizar as relações entre linhas e colunas do quadro de partida, procurando no espaço multidimensional a curva ótima para minimizar a perda de informação.

Este método matemático opera sobre a matriz de correlação de um conjunto de variáveis, definindo os eixos de um hiperelipsóide de dispersão que explica a variância total das variáveis analisadas (Carriço, 1999).

Pode-se considerar que uma amostra (por exemplo uma amostra de solo) é um ponto no espaço inicial de n dimensões, em que n é o número de elementos analisados. Os teores observados de cada um dos elementos são as diferentes coordenadas dessa amostra no espaço inicial (Carriço, 1999).

Na prática, para reduzir a dimensionalidade do espaço, a ideia base dos métodos fatoriais é pesquisar o conjunto de retas (vetores) do espaço da nossa amostra que

melhor se ajusta à nuvem de pontos inicial, de acordo com um certo critério de distância.

O primeiro segmento de reta que melhor representa a nuvem inicial de pontos é designado por 1º Eixo de inércia, que passa pelo centro de gravidade da nuvem e dá a direção máxima de alongamento. Prosseguindo com o mesmo algoritmo, procura-se um espaço ortogonal ao 1º Eixo, pesquisa-se a direção de maior alongamento e tem-se o 2º Eixo fatorial que dá a direção de alongamento de 2ª ordem. Continuando com o processo, poder-se-ão obter tantos eixos fatoriais quantas as variáveis presentes, e estes são classificados por ordem decrescente da sua importância na explicação da forma da nuvem inicial. A importância de cada fator, ou valor próprio, é o quociente entre a soma dos quadrados das distâncias ao centro de gravidade das projeções nesse fator e a soma dos quadrados das distâncias ao centro de gravidade (Carriço, 1999).

Os eixos fatoriais resultantes da Análise em Componentes Principais constituem uma base hierarquizada do espaço, onde cada eixo é responsável por uma determinada percentagem da inércia da nuvem (Carriço, 1999).

A retenção de um número limite de eixos (fatores), que foram aplicados neste trabalho, baseou-se em dois critérios: (a) retiveram-se apenas os eixos com número de ordem superior àquele que inicia a estabilização dos valores próprios; b) escolheu-se o número de eixos necessário para explicar pelo menos 70% da inércia da amostra (Carriço, 1999).

Os pontos representativos das variáveis são projetados numa esfera de raio unitário e a análise nas proximidades ou oposições entre as variáveis é feita em termos de correlações, permitindo a explicação de cada uma ou de várias variáveis da matriz de dados que possuem comportamento semelhante (Carriço, 1999).

O *software* utilizado neste estudo para a realização da ACP foi o programa Statistica 9.0®.

Análise de classificação hierárquica (cluster analysis)

A análise de Classificação Hierárquica Ascendente é um processo de partição de uma população heterogénea em vários subgrupos mais homogéneos. No agrupamento, não há classes pré-definidas, os elementos são agrupados de acordo com a semelhança, o que a diferencia da tarefa de classificação. Os grupos, nos métodos hierárquicos, são geralmente representados por um diagrama bidimensional chamado de dendograma ou diagrama de árvore. Neste diagrama, cada ramo representa um elemento, enquanto a raiz representa o agrupamento de todos os elementos (Doni, 2004).

A maioria dos métodos de análise de classificação hierárquica (análise de clusters) requer uma medida de similaridade entre os elementos a serem agrupados, normalmente expressa como uma função distância ou métrica. As medidas de similaridade são utilizadas na análise de clusters de forma a determinar a distância entre elementos. Essa distância é normalmente representada na forma de matriz, ou seja, numa matriz de similaridade (Doni, 2004).

No método aglomerativo, cada elemento inicia-se representando um grupo e, a cada passo, um grupo ou elemento é ligado a outro de acordo com sua similaridade, até o último passo, onde é formado um grupo único com todos os elementos. Existe uma variedade de métodos aglomerativos, que são caracterizados de acordo com o critério utilizado para definir as distâncias entre grupos. A maioria dos métodos parecem ser formulações alternativas de três grandes conceitos de agrupamento aglomerativo (Anderberg, 1973 in Doni, 2004): (a) métodos de ligação (single linkage, complete linkage, average linkage, median linkage); (b) métodos de centróide; (c) métodos de soma de erros quadráticos ou variância (método de Ward).

4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM ESTUDO

Um determinado ambiente geológico possui uma assinatura geoquímica específica que resulta de processos naturais, ou seja, dependem da natureza das rochas locais e da sua suscetibilidade à ação de agentes externos. A introdução de metais e metalóides, nomeadamente por via antropogénica vai, por sua vez, afetar os padrões naturais de migração destes elementos em ambiente superficial, designadamente nos solos locais.

4.1 PARTÍCULAS GERADAS PELO TRÁFEGO

A figura 4.1 apresenta a comparação das concentrações de alguns elementos selecionados (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Ti e Zn) nas amostras de poeiras associadas ao tráfego (P1, B1 e B2).

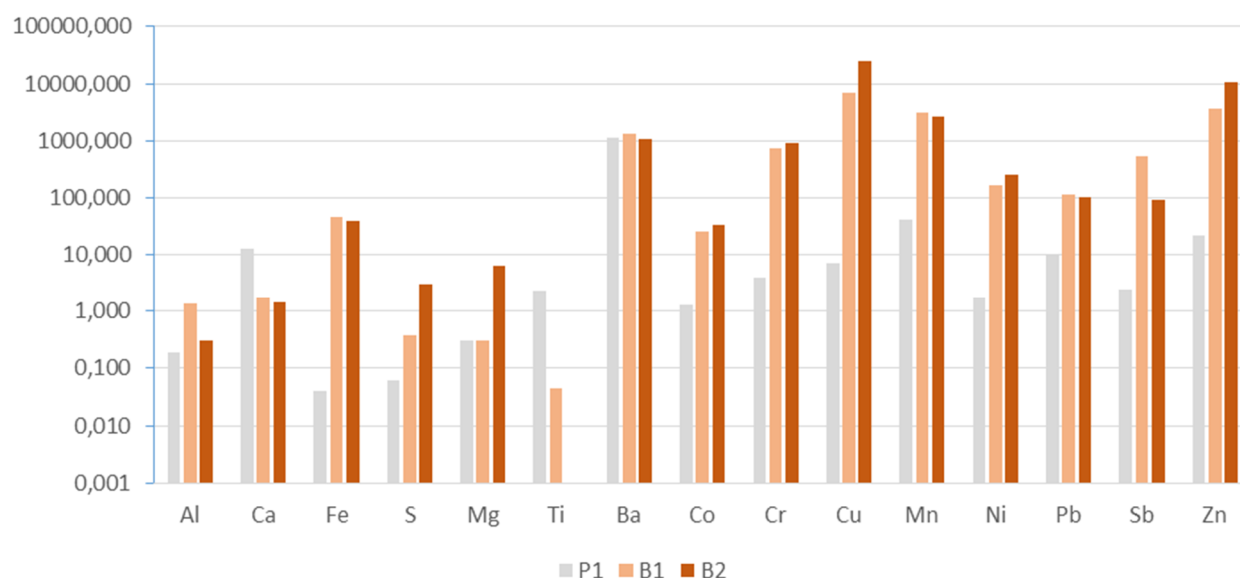


Figura 4.1 – Concentrações de Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Ti e Zn (mg kg^{-1}) medidas nas partículas geradas pelo tráfego. B1 amostra compósita de várias amostras de poeiras de travões recolhidas nas jantes de automóveis de cilindrada baixa a média e com idade superior a 10 anos; B2 corresponde a uma amostra compósita de poeiras de travões de automóveis de cilindrada média a alta e com idade inferior a 10 anos; P1 amostra recolhida em diferentes pontos da estrada N109.

A análise dos resultados permite constatar que as poeiras dos travões apresentam concentrações elevadas em Fe, Cu, Zn, Mn, Ba, Sb, Cr e Ni sendo de referir diferenças composicionais significativas entre as duas amostras estudadas: B1 – mais enriquecida em Fe, Ba, Sb e Mn; B2 – mais enriquecida em Cu, Zn, Ni e Cr.

De referir que os materiais utilizados no fabrico das pastilhas dos travões inclui sulfuretos, sílica (abrasivo), silicatos e sulfatos de bário nos revestimentos e outras partículas metálicas (material de enchimento), fibras de carbono e lubrificantes (por

exemplo grafite) o que em termos composicionais se traduz em elevadas concentrações de Fe e de outros metais, designadamente, Ba, Cu, Sb, Zr e Zn (Dongarra et al. 2009; Ingo et al. 2004).

Westerlund (2001) considera que as amostras de poeiras de desgaste dos travões correspondem a uma mistura de materiais de revestimento dos travões e com concentrações de Cu de aproximadamente 10%. Von Uexkull et al. (2005) apresenta valores relativamente mais baixos (1.4-2.7%). Um estudo realizado por Kennedy and Gadd (2003) sobre a composição de 12 tipos de revestimentos de travões utilizados na Nova Zelândia mostrou que as concentrações de Fe podem variar de 1 a 60% refletindo a variedade composição desses revestimentos nos diferentes fabricantes. De acordo com Wahlin et al. (2006) o Fe associado aos travões de disco está essencialmente na forma de Fe_2O_3 .

A tinta contém teores elevados de Ba, Ca, Ti e Pb e também pode conter outros elementos tais como Co, Cr, Cu, Mn entre outros (mas em concentrações menores). No fabrico das tintas de marcação dos pavimentos e estradas são utilizados pigmentos (TiO_2 e PbCrO_4 para obtenção das cores branca e amarelo, respetivamente - Adachi and Tainosho 2004; Pant and Harrison 2013), como carga (BaSO_4) e ainda como secantes (sais inorgânicos de Co)

Da análise da figura 4.2 constata-se que as amostras B1 e B2 tem uma composição mineralógica semelhante mostrando que são constituídas por uma elevada percentagem de material de baixa cristalinidade, grafite e óxidos/hidróxidos de Fe amorfos.

A tinta de marcação dos pavimentos das estradas é composta por material mais cristalino do que a poeira dos travões e é essencialmente constituída por carbonatos (maioritariamente dolomite) e também por barite (em menor quantidade).

Tendo em consideração as limitações associadas à DRX na identificação dos materiais amorfos e para compostos presentes na matriz em quantidades diminutas recorreu-se à técnica de SEM/EDS de modo a obter informação adicional que permitisse a comparação com os dados obtidos da análise das poeiras urbanas.

De acordo com os resultados (Figura 4.3) foi possível verificar que a amostra B1 apresenta partículas de maior dimensão (10-40 μm) que a amostra B2 cujos diâmetros se aproximam dos registados por Garg et al. (2000) (valores medianos das partículas de 1.49 μm) e por Sanders et al. (2003) (valores medianos das partículas de 6 μm).

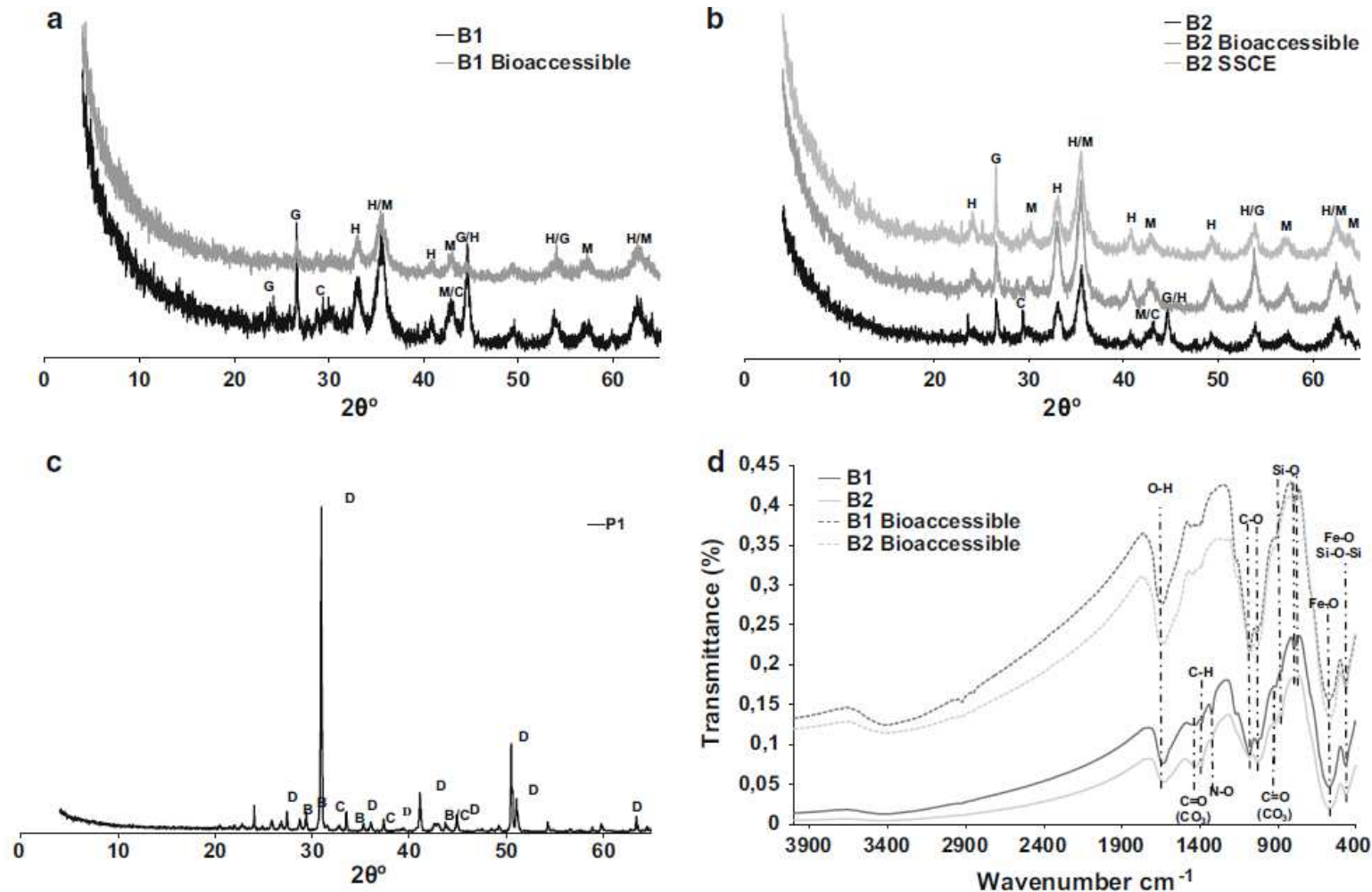


Figura 4.2 – Difractogramas de (a) amostra B1 (antes e após o ensaio de bioacessibilidade); (b) amostra B1 (antes e após o ensaio de extração química seletiva e de bioacessibilidade); (c) amostra de tinta me marcação de pavimentos e estradas; (d) espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtido para as amostras B1 e B2 (antes e após o ensaio de extração química seletiva e de bioacessibilidade). B-barite; C-calcite; D-dolomite; G-grafite; H-hematite; M-magnetite.

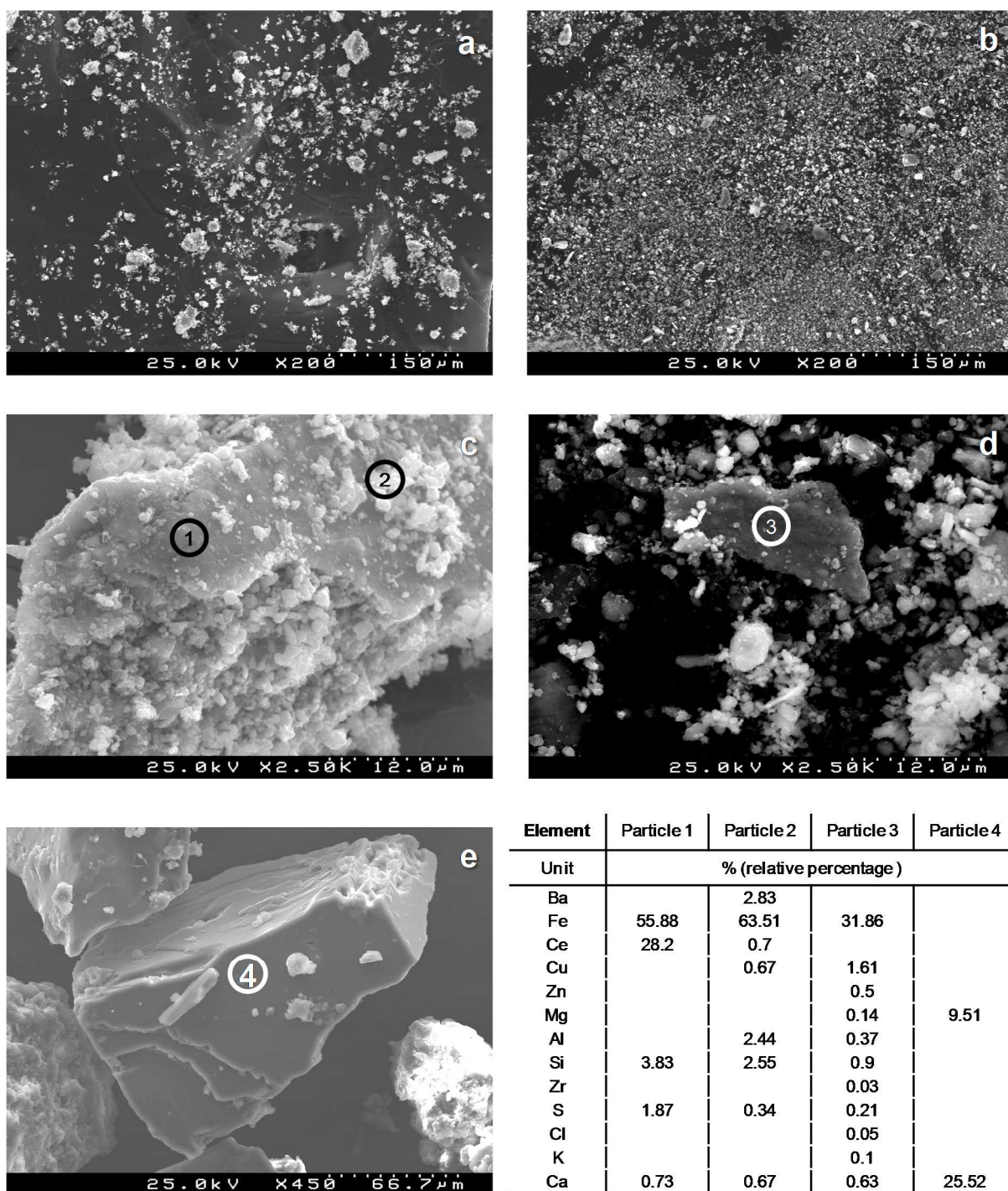


Figura 4.3 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrónica de Varrimento e respetiva análise semiquantitativa (a) distribuição de partículas na amostra B1; (b) distribuição das partículas na amostra B2; (c) morfologia e análise semiquantitativa (partículas 1 e 2) da amostra B1; (d) morfologia e análise semiquantitativa (partículas 3) da amostra B2; (e) morfologia e análise semiquantitativa (partículas 4) da amostra de tinta de marcação dos pavimentos e estradas.

As diferenças observadas na dimensão das partículas podem influenciar significativamente o processo de dissolução das partículas e a libertação dos metais associados. A análise da figura 4.3 permite ainda concluir que os resultados relativamente às partículas cristalinas são consistentes com os obtidos pela DRX, as

concentrações dos metais variam significativamente nas partículas analisadas nas poeiras dos travões.

4.2 POEIRAS URBANAS DE ESTARREJA

As poeiras urbanas são uma mistura heterogénea em que as partículas da matriz do solo podem facilmente combinar com as partículas com origem no tráfego. Esta combinação origina um material com características únicas e específicas do local em que ocorrem. As partículas relacionadas com o tráfego são geralmente enriquecidas em elementos potencialmente tóxicos, aumentando o risco para a população quer por inalação quer por ingestão.

Foram colhidas 21 amostras de poeiras com o intuito de compreender a contribuição relativa dos diferentes frações granulométricas na constituição das poeiras, definir a respetiva assinatura geoquímica e de compreender a distribuição dessas poeiras. A figura 4.4 apresenta os valores percentuais relativos às frações granulométricas $<250\ \mu\text{m}$, $<63\ \mu\text{m}$ e $<38\ \mu\text{m}$ das amostras estudadas.

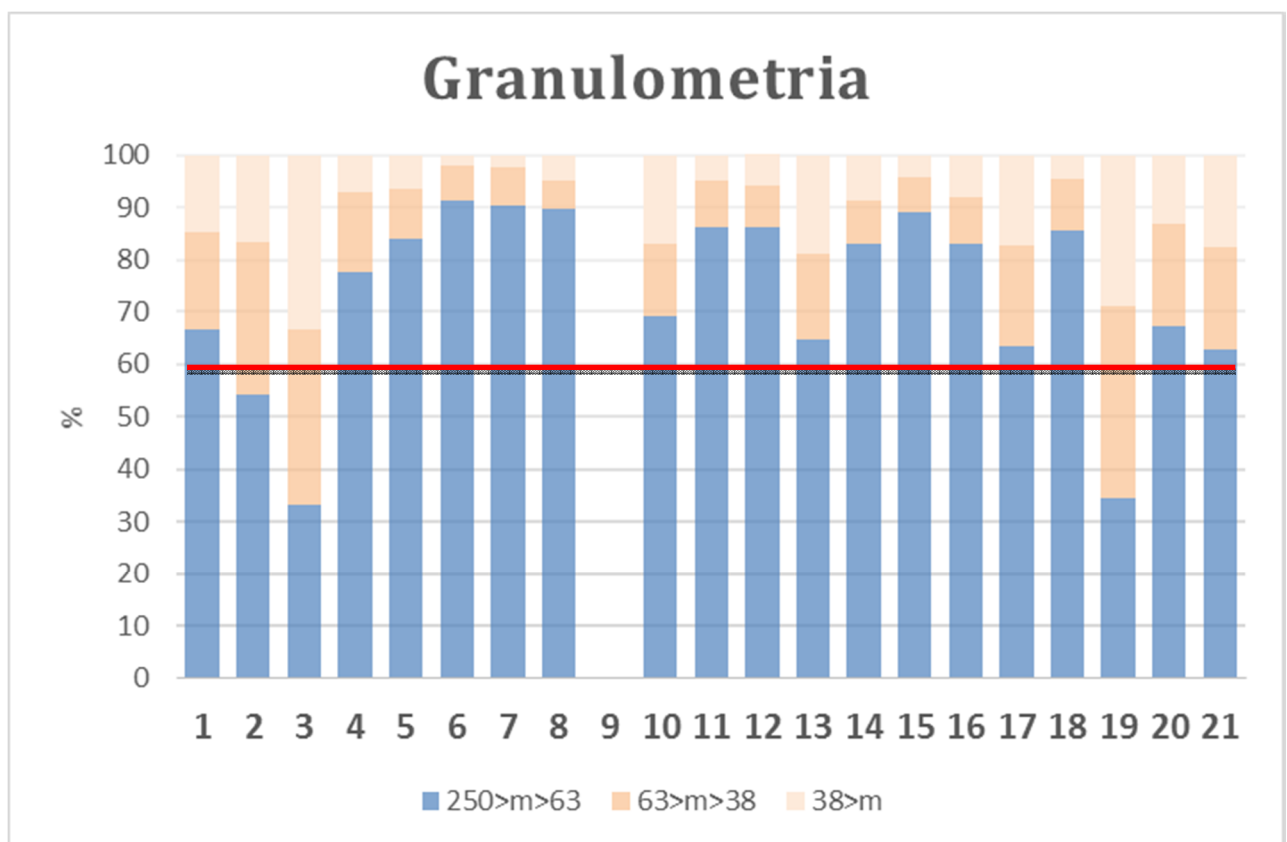


Figura 4.4 – Proporção da massa das frações $<250\ \mu\text{m}$, $<63\ \mu\text{m}$ e $<38\ \mu\text{m}$.

Da análise da figura constata-se que as amostras apresentam claramente uma dominância da fração $>63\ \mu\text{m}$ e $<250\ \mu\text{m}$. As amostras mostram que mais de 60% do

total da fração <250 μm é superior a 63 μm (assinalado com um traço a vermelho). As amostras 2, 3 e 19 são exceção, apresentando valores compreendidos entre 30% e 50%. Note-se que a amostra 9 não foi analisada, pois não havia amostra suficiente para o estudo. A figura permite ainda constatar também que a quantidade da fração <38 μm nas amostras varia entre 1.9 a 35% do total da fração <250 μm . As amostras 6, 7, 8, 11, 12, 15 e 18 são as que apresentam valores percentuais mais baixos desta fração (<5 % da fração) e mais de 86% compreendido entre <250 e >63 μm .

4.2.1 Caracterização geoquímica da fração <250 μm

Numa primeira abordagem, realizou-se uma análise estatística univariada ao conjunto de dados relativos à fração <250 μm . A matriz de dados considerada neste estudo, relativa às amostras de poeiras, é composta por 33 variáveis (pH, MO, Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, W e Zn) e um total de 21 amostras de poeiras. Para o tratamento estatístico utilizou-se o programa Statistica®. Os resultados da análise estatística univariada são apresentados no Quadro 4.1.

Quadro 4.1– Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e MO e das concentrações de 30 elementos nas amostras de poeiras (fração <250 μm) recolhidas em Estarreja.

n=21	Unidade	Mín	P ₂₅	Média	Mediana	P ₇₅	Máx	DP	S	Curt
pH _{H2O}	-	6,5	6,8	7,1	7,1	7,3	8,0	0,38	0,39	-0,28
pH _{CaCl2}	-	6,4	6,7	6,9	7,0	7,1	7,6	0,29	0,36	-0,20
MO	%	1,24	4,77	9,27	9,04	11,83	20,61	5,08	0,60	-0,25
Ag	mg kg ⁻¹	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	1,3	0,3	2,26	5,45
Al	%	0,280	0,550	0,760	0,760	0,850	1,490	0,349	0,73	0,09
As	mg kg ⁻¹	5,9	12,9	27,5	16,9	32,8	120,0	25,2	2,78	9,18
Ba	mg kg ⁻¹	16,0	38,0	82,8	60,0	94,0	325,0	75,4	2,34	5,53
Bi	mg kg ⁻¹	0,2	0,5	1,2	0,6	1,1	7,0	1,5	3,29	12,07
Ca	%	0,430	0,830	2,527	1,370	3,880	8,130	2,249	1,24	0,59
Cd	mg kg ⁻¹	0,1	0,2	0,4	0,4	0,6	1,3	0,3	1,59	3,10
Co	mg kg ⁻¹	1,1	3,1	4,4	3,5	5,5	11,3	2,3	1,45	2,84
Cr	mg kg ⁻¹	11,0	16,0	28,8	25,3	34,0	64,1	16,3	1,14	0,39
Cu	mg kg ⁻¹	27,6	37,6	87,7	50,3	117,2	279,9	67,7	1,38	1,72
Fe	%	0,790	1,030	1,357	1,380	1,600	2,060	0,388	0,41	-0,80
Ga	mg kg ⁻¹	1,0	2,0	2,4	2,0	3,0	5,0	1,1	0,85	0,66
K	%	0,070	0,110	0,150	0,160	0,170	0,300	0,054	0,87	1,54
La	mg kg ⁻¹	4,0	6,0	8,9	9,0	10,0	21,6	4,1	1,60	3,50
Mg	%	0,090	0,150	0,216	0,200	0,240	0,560	0,104	1,96	5,22
Mn	mg kg ⁻¹	117,0	144,0	206,3	190,0	230,0	552,0	96,1	2,48	8,10
Mo	mg kg ⁻¹	0,5	0,8	1,8	1,3	2,6	4,8	1,4	1,24	0,45
Na	%	0,003	0,006	0,010	0,009	0,012	0,034	0,007	2,49	8,20
Ni	mg kg ⁻¹	6,6	9,6	19,3	16,8	25,2	43,3	10,3	0,84	-0,10
P	%	0,041	0,065	0,090	0,090	0,101	0,183	0,031	1,22	2,86
Pb	mg kg ⁻¹	13,8	44,5	109,9	54,2	103,0	533,3	129,7	2,39	5,61
S	%	0,050	0,080	0,105	0,090	0,130	0,190	0,037	0,67	-0,19
Sb	mg kg ⁻¹	0,6	1,1	3,0	2,0	3,6	9,8	2,6	1,73	2,57

Quadro 4.1 (continuação) – Parâmetros estatísticos relativos aos valores de pH e MO e das concentrações de 30 elementos nas amostras de poeiras (fração <250 µm) recolhidas em Estarreja.

(n=21)	Unidade	Mín	P ₂₅	Média	Mediana	P ₇₅	Máx	DP	S	Curt
Sc	mg kg ⁻¹	0,4	0,5	0,8	0,6	1,0	1,8	0,4	1,12	0,30
Sr	mg kg ⁻¹	10,0	17,0	33,3	25,0	35,0	104,0	24,2	1,78	3,12
Th	mg kg ⁻¹	0,2	1,2	2,2	2,1	2,8	5,7	1,4	0,93	0,51
Ti	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	1,12	1,21
V	mg kg ⁻¹	9,0	14,0	17,6	15,0	21,0	32,0	5,7	0,98	0,64
W	mg kg ⁻¹	0,1	0,4	0,7	0,7	1,0	1,4	0,4	0,24	-0,94
Zn	mg kg ⁻¹	146,0	246,0	483,5	289,0	465,0	2196,0	491,3	2,64	7,45

O pH CaCl₂ nas amostras das poeiras varia entre 6.4 e 7.6, conferindo às amostras analisadas um carácter neutro. As poeiras apresentam valores de OM que variam entre 1.2% e 20.6% (valor médio de 9.3 %) que representam valores relativamente elevados para esta variável.

As variáveis As, Ba, Bi, Ca, Cu, Mg, Mn Pb, Sr e Zn são as que apresentam maior variabilidade (traduzido pela diferença observada entre os valores da média e da mediana e também pela distribuição simétrica positiva – valores de S > 1.0). A variável Zn é a que apresenta os valores de concentração mais elevados. As variáveis Bi, As, e Zn são as que apresentam os valores mais elevados de coeficiente de assimetria (S > 2.5), seguido das variáveis Na, Mn, Pb, Ba e Ag (S > 2.0). Esta variabilidade aponta, provavelmente, para a ação combinada entre as fontes naturais e antrópicas e que afeta a composição química das amostras das poeiras de Estarreja.

A figura 4.5 apresenta os dendogramas obtidos a partir da aplicação da Análise de Classificação Hierárquica Ascendente (CHA) com o objetivo de identificar similaridades entre os diferentes parâmetros determinados (Modo R) e nas amostras de poeiras (Modo Q). Na análise CHA utilizou-se como regra de agrupamento o método de Ward e como medida de distância o coeficiente de correlação “1-r Pearson”. A análise CHA em modo R dos dados relativos à concentração dos elementos (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Ti e Zn) nas poeiras urbanas (fração <250 µm) permitiu a identificação de 2 agrupamentos principais:

1º Agrupamento de variáveis: Ba-Ti-Ca-Pb;

3º Agrupamento de variáveis: Al-S-P-Co-Ni-Zn-Mn-Cr-Fe-Sb-Cu.

As duas associações restantes definem claramente uma influência antrópica. A 1ª associação é reflete a influência das partículas de desgaste das marcações dos pavimentos e estradas. A 2ª associação é tipicamente antrópica, provavelmente relacionado com o tráfego rodoviário (designadamente associado ao desgaste dos pneus e dos travões – Adachi e Tainosho, 2004).

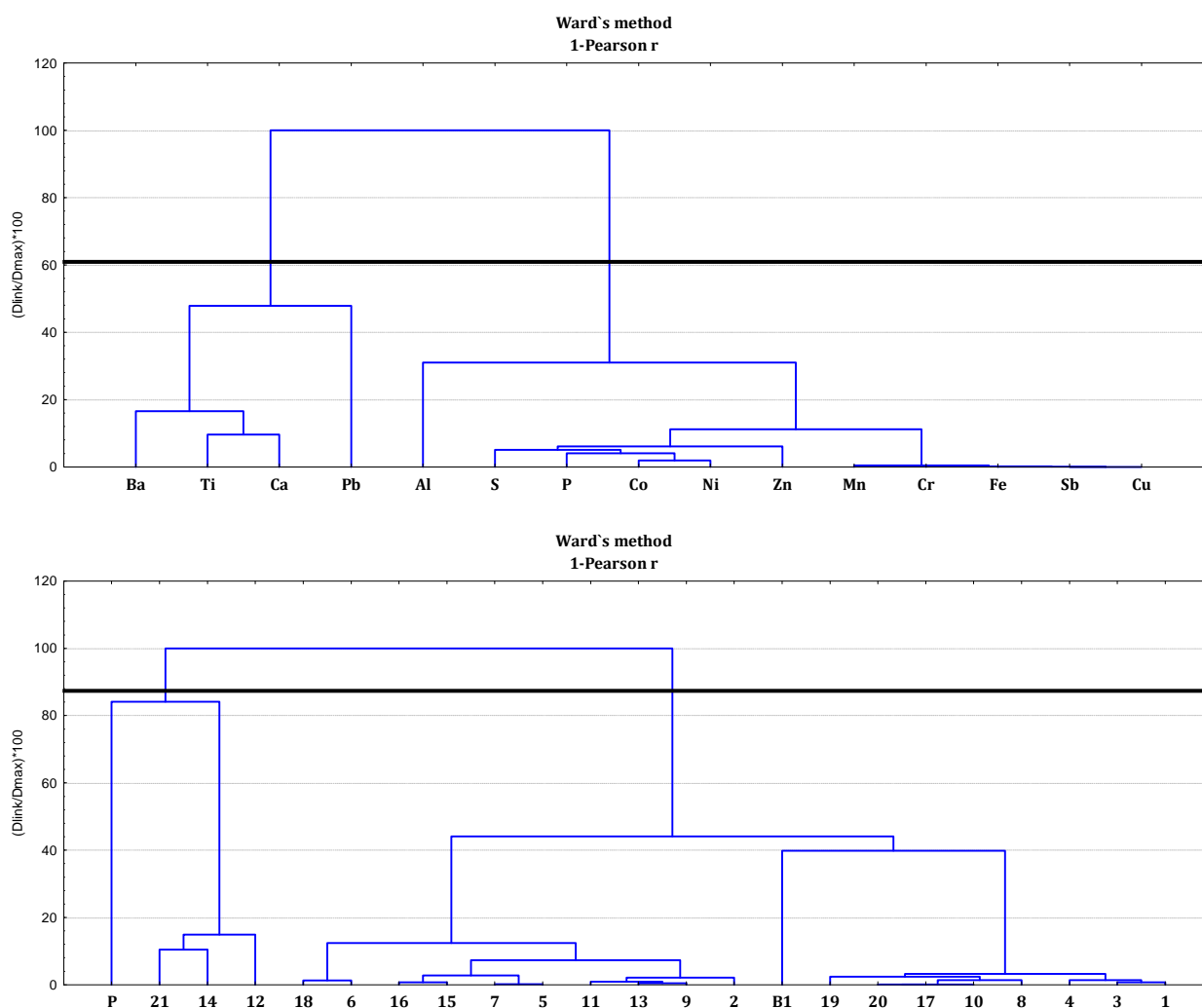


Figura 4.5 - Dendrograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R e em Modo Q tendo em consideração os resultados das análises químicas das amostras de poeiras.

As associações identificadas nas partículas urbanas estão em consonância com as obtidas na análise das partículas relacionadas com o desgaste dos travões e da tinta de marcação dos pavimentos e estradas estando também claramente relacionadas com a tipologia de viaturas (mais antigas e mais recentes). De recordar que a amostra B1 apresentou um enriquecimento em Fe, Sb, Ba e Mn, a amostra B2 apresentou altas concentrações em Cu, Zn, Ni e Cr, enquanto a amostra de desgaste das marcações dos pavimentos estradas apresentou concentrações elevadas de Ca, Ti, Ba, Pb e Cr.

Quanto aos indivíduos distinguem-se também 3 agrupamentos:

- 1º Agrupamento de indivíduos: 21-14-12;
- 2º Agrupamento de indivíduos: 18-6-16-15-7-5-11-13-9-2;
- 3º Agrupamento de indivíduos: 19-20-17-10-8-4-3-1.

O Quadro 4.2 resume os valores do mínimo, mediana, média e máximo para cada um dos agrupamentos dos indivíduos. De acordo com a figura o agrupamento 1 é o que

apresenta os valores da média das variáveis Cr, Fe, Mn, Pb e S mais elevados enquanto o agrupamento 2 apresenta os valores mais elevados nas variáveis Ba, Ca, Cu, Ni, P e Zn.

Quadro 4.2- Valores de mínimo, mediana, média e máximo para os 3 agrupamentos.

Elem.	Unid.	Min.	Mdn.	Média	Max.	Min.	Mdn.	Média	Max.	Min.	Mdn.	Média	Max.
		1º Agrupamento (n=3)				2º Agrupamento (n=10)				3º Agrupamento (n=8)			
Al	%	0,520	0,710	0,677	0,800	0,290	0,605	0,652	1,240	0,280	0,880	0,925	1,490
Ba	mg kg ⁻¹	38,0	59,0	55,4	69,1	29,0	79,5	113,8	325,0	16,0	52,7	54,5	105,0
Ca	%	0,720	0,830	1,810	3,880	0,600	3,020	3,600	8,130	0,430	1,220	1,455	4,590
Co	mg kg ⁻¹	3,5	4,4	4,9	6,8	2,2	3,4	4,2	11,3	1,1	4,5	4,5	7,6
Cr	mg kg ⁻¹	13,0	27,0	34,7	64,1	13,0	29,0	30,6	64,0	11,0	21,0	24,2	55,4
Cu	mg kg ⁻¹	27,8	106,1	81,6	111,0	27,6	106,8	110,9	279,9	29,1	43,2	60,9	177,0
Fe	%	1,160	1,380	1,533	2,060	0,890	1,225	1,268	1,780	0,790	1,435	1,401	2,030
Mn	mg kg ⁻¹	144,0	150,0	282,0	552,0	120,0	186,0	193,8	288,0	117,0	195,5	193,5	300,0
Ni	mg kg ⁻¹	8,5	14,8	16,2	25,2	8,9	18,1	21,2	43,3	6,6	16,9	18,3	36,0
P	%	0,061	0,065	0,070	0,084	0,041	0,098	0,096	0,183	0,058	0,084	0,088	0,123
Pb	mg kg ⁻¹	234,0	382,6	383,3	533,3	42,7	63,9	84,2	184,4	13,8	44,4	39,4	49,1
S	%	0,074	0,080	0,115	0,190	0,060	0,105	0,110	0,170	0,050	0,090	0,096	0,143
Sb		1,1	2,2	2,0	2,6	0,9	3,9	4,5	9,8	0,6	1,1	1,5	3,6
Ti	%	0,017	0,020	0,023	0,032	0,009	0,021	0,021	0,031	0,010	0,024	0,028	0,050
Zn	mg kg ⁻¹	211,0	247,0	241,3	266,0	289,0	559,5	753,7	2196,0	146,0	228,0	236,5	455,0

O conjunto de dados de partida para a realização do estudo multivariado por ACP é constituído por uma matriz de 21 amostras por 15 variáveis ativas (concentrações de elementos químicos – Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Ti e Zn). Pela análise da “scree plot” reteve-se os primeiros 3 eixos principais cujos valores próprios são superiores a 1. No Quadro 4.3 estão representados os valores próprios, a variância explicada e a variância cumulada para cada um dos eixos selecionados.

Quadro 4.3- Valores próprios de cada um dos eixos fatoriais (<250 µm).

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Al	-0,471	-0,484	0,384
Ba	-0,695	0,679	0,013
Ca	0,112	0,871	-0,044
Co	-0,955	-0,107	0,013
Cr	-0,985	0,066	-0,019
Cu	-0,977	0,084	-0,015
Fe	-0,981	0,056	-0,017
Mn	-0,985	0,021	-0,055
Ni	-0,984	-0,011	-0,009
P	-0,895	-0,247	0,146
Pb	-0,045	-0,236	-0,916
S	-0,896	-0,045	-0,143
Sb	-0,975	0,090	-0,012
Ti	0,109	0,908	0,041
Zn	-0,890	0,031	-0,043
Eigenvalues	9,813	2,432	1,039
% Explicação	65,419	16,214	6,926
% Explicação Acumulada	65,419	81,633	88,558

Da análise Quadro 4.3 e das projeções das variáveis nos planos F1x F2 e F1x F3 (Figura 4.6) podemos verificar que:

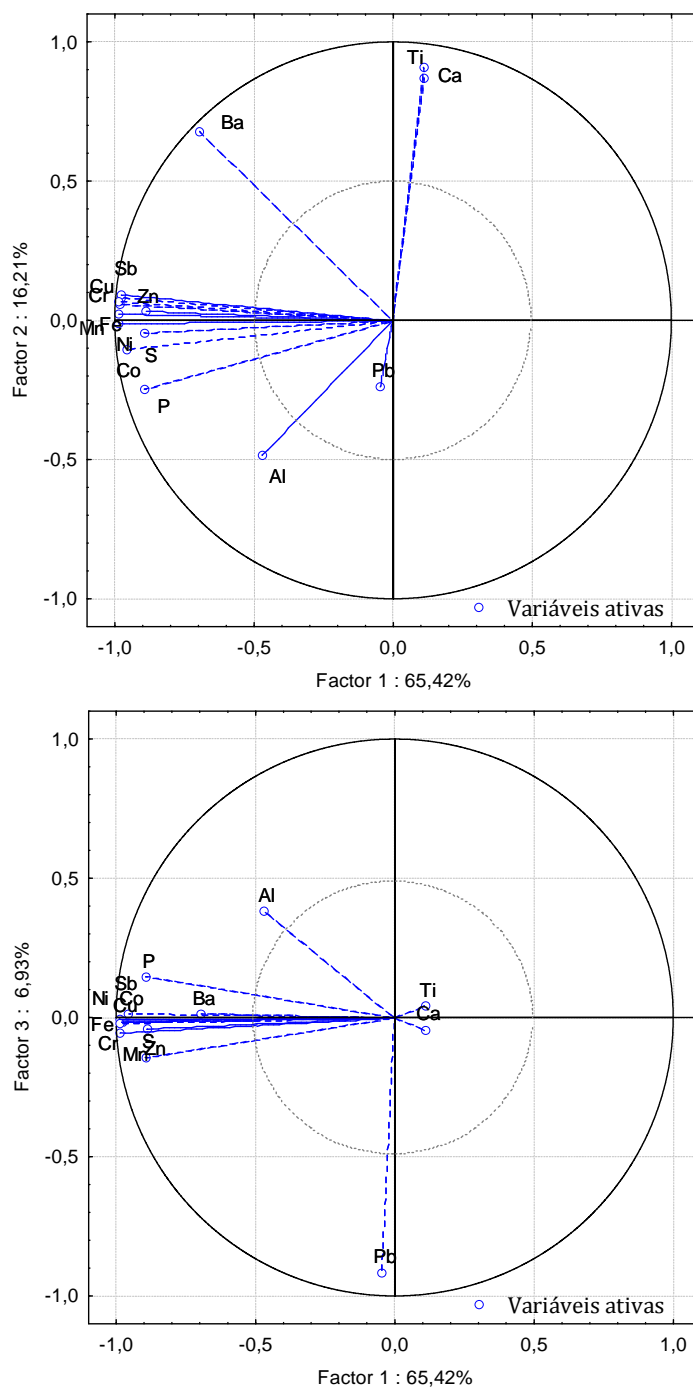


Figura 4.6- Projeção das variáveis em estudo no primeiro (F1x F2) e segundo (F1x F3) plano fatorial.

- (a) no primeiro plano fatorial, o eixo 1 explica 65.42% da variância total, que representa as variáveis Mn-Cr-Ni-Fe-Cu-Sb-Co-S-P-Zn-Ba. A projeção no primeiro plano fatorial permite individualizar dois sub-grupos separados pelo eixo 2: Sb-Cu-Cr-Zn-Fe e Mn-Ni-S-Co-P;

- (b) o eixo 2 que explica 16.21% da variância total representa as variáveis Ti-Ca-Ba que indica estar correlacionada com as poeiras associadas ao desgaste das marcações dos pavimentos e estradas;
- (c) o eixo 3 explica 6.93% da variância total e está representado pelas variáveis Pb.

A figura 4.7 representa a projeção dos “scores” das amostras nos 3 primeiros eixos.

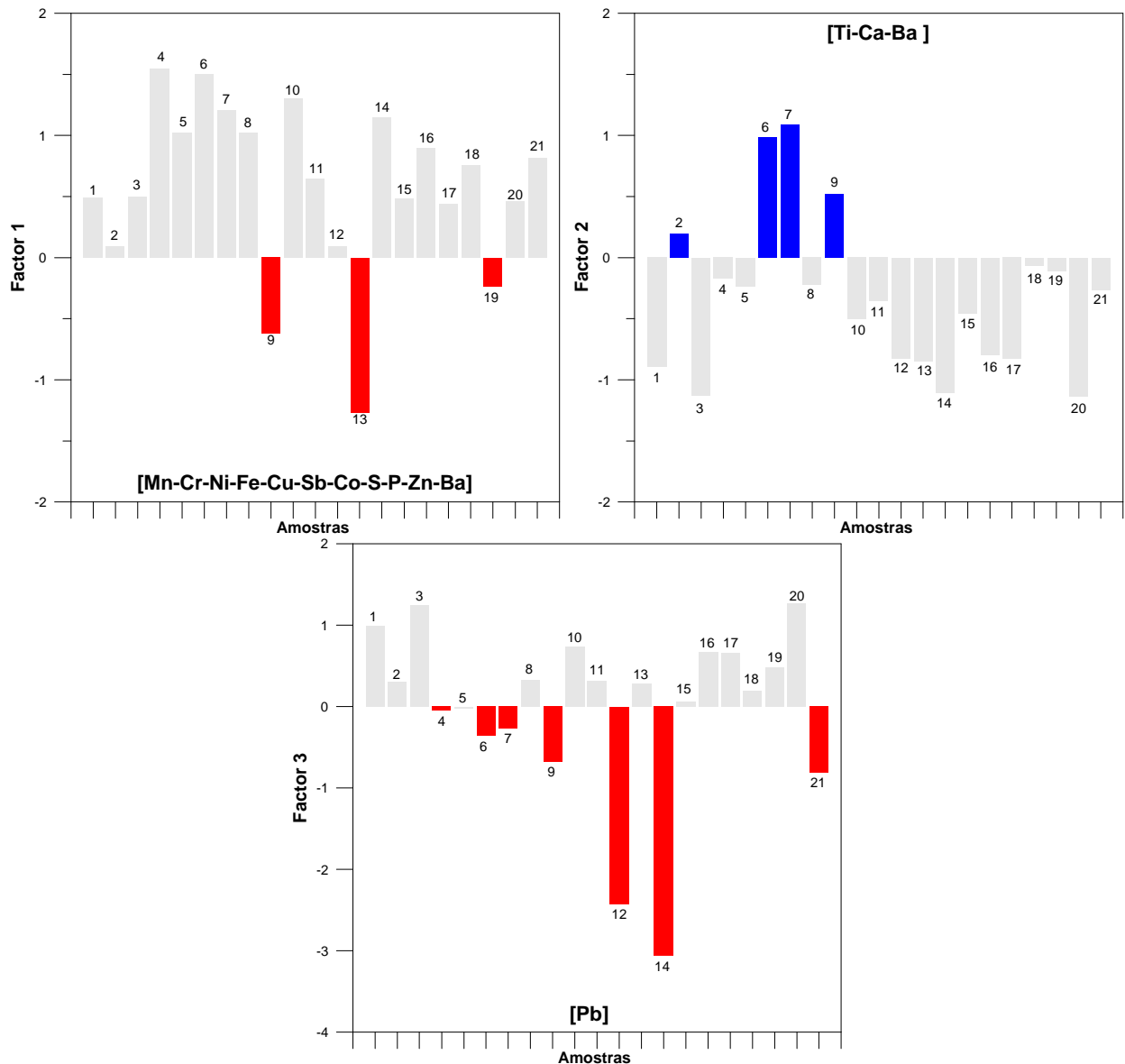


Figura 4.7 - Projeção dos “scores” dos indivíduos nos três primeiros eixos.

A análise da figura permite constatar que as amostras 9, 13 e 19 são as que apresentam valores mais elevados dos scores (negativos) e consequentemente as que melhor explicam a associação Mn-Cr-Ni-Fe-Cu-Sb-Co-S-P-Zn-Ba. Esta associação representa as amostras cuja influência das partículas geradas pelo tráfego (e maioritariamente pelo desgaste dos travões) é significativa. As amostras 2, 6, 7 e 9 apresentam uma

componente antropogénica traduzida pela associação Ti-Ca-Ba associada às partículas de desgaste das marcações dos pavimentos e das estradas. De destacar ainda as amostras 4, 6, 7, 9, 12, 14 e 21 marcadamente influenciadas pela variável Pb.

De acordo com os resultados da análise de DRX (Quadro 4.4) as amostras de poeiras (<250 µm) são compostas por quartzo (24-90%), calcite (0-8%), feldspatos (0-30%), micas e minerais de argila (caulinite).

Quadro 4.4 – Resultados da análise de DRX das amostras de poeiras urbanas (fração <250 µm)

Amostra	Quartzo	Calcite	Feldspato	Mica
1	48.9	2.1	3.2	45.7
2	36.8	8.4	6.3	48.4
3	29.6	n.i.	13.6	56.8
4	31.5	n.i.	33.7	34.8
5	38.6	2.3	17.0	42.0
6	45.2	3.2	7.5	44.1
7	38.8	5.1	19.4	36.7
8	48.0	n.i.	6.0	46.0
9	45.5	7.1	6.1	41.4
10	48.5	1.0	8.1	42.4
11	34.0	2.0	23.0	41.0
12	38.0	n.i.	15.0	47.0
13	32.7	5.9	23.8	37.6
14	47.5	n.i.	11.1	41.4
15	33.3	n.i.	24.4	42.2
16	90.0	n.i.	n.i.	10.0
17	44.3	n.i.	14.4	41.2
18	43.4	1.0	18.2	37.4
19	40.0	8.0	10.0	42.0
20	32.2	2.2	16.1	49.5
21	58.8	2.5	12.5	26.3

n.d. – não identificado

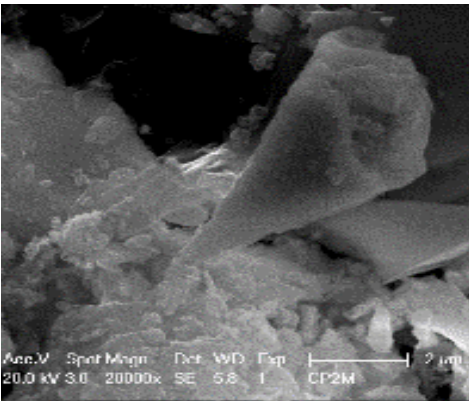

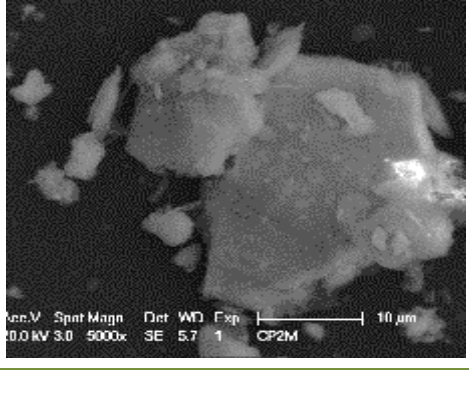
De acordo com Patinha et al. (2015(b)) foi ainda possível reconhecer a presença de material amorfo (mistura de matéria orgânica e de partículas de carbono).

O estudo combinado dos dados de DRX com a informação obtida por Microscopia Eletrónica de Varrimento (futuramente designado por SEM) e de um sistema de microanálise de dispersão de energia de raios-X/EDS (futuramente designado por EDS) provou ser muito importante fornecendo informação suplementar para a identificação das fases suporte dos elementos em estudo e para a sua caracterização tendo em consideração a fonte e a génese.

Nesse sentido 360 partículas de 8 amostras de poeiras urbanas, escolhidas de acordo com a sua representatividade e a sua distribuição espacial, foram analisadas por SEM/EDS permitindo estabelecer diferentes tipologias de partículas – partículas de origem geogénica (com origem no solo local), partículas com origem antrópica

(resultantes da atividade industrial, do tráfego automóvel e da combustão) e ainda partículas com origem mista.

A figura 4.8 apresenta a tipologia de partículas com origem geogénica identificadas nas amostras de poeiras urbanas em estudo.

PARTÍCULAS COM ORIGEM GEOGÉNICA				
Grupos	Sub-grupos	Fase mineral	Morfologia das partículas	Composição elementar (%)
Quartzo/silica	Si-O			Si 44; O 55; Al 1
Aluminossilicatos	Si-Al			Si 29; Al 21; O 50
	Si-Al-Fe			Si 20; Al 13; Fe 6; K 5; Ca 3; Ti 2; Na 1;
	Ca-Si-Al	Plagioclase		Si 25; Ca 11; Al 8, K 4; Na 3; Mg 1; O 49


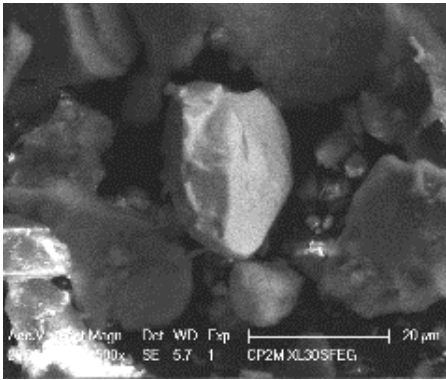
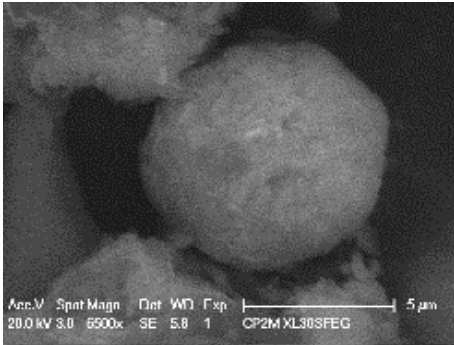
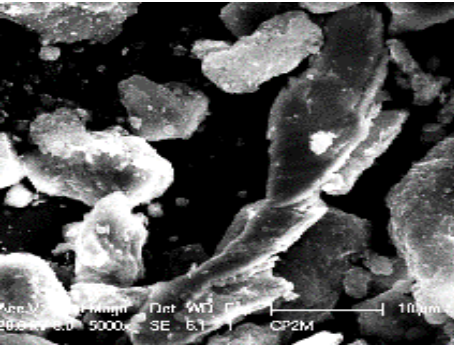
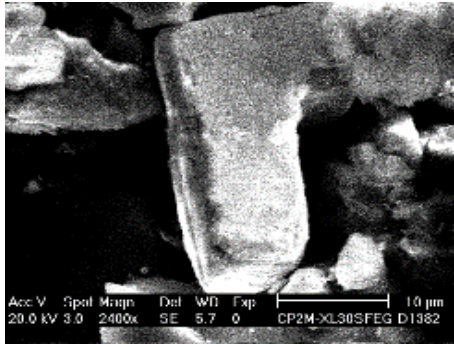
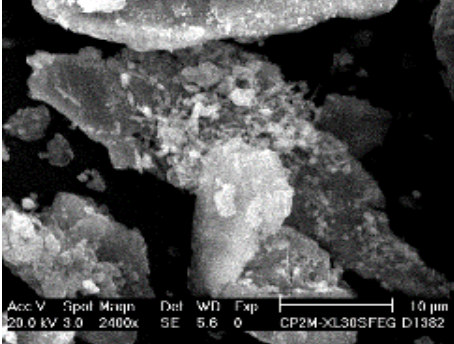
	Ce-La-Si-Al			Ce 20; La 13; Si 11; Al 10; Fe 6; Ca 2; Na 2; Mg 2
Partículas enriquecidas em cálcio	Ca			Ca 62; Na 2; Al 2; Si 2
	Ca-Mg			Ca 35; Mg 24; Fe 5;
	Ca-Ba			Ca 30; Ba 10; Si 6; S 5; Na 5

Figura 4.8 – Classificação das partículas de origem geogénica através da composição elementar das por EDS e da morfologia das partículas analisadas por SEM.

A identificação de cada grupo foi realizada pela comparação da morfologia das partículas, do tamanho das partículas e pelas razões dos pesos atômicos (composição elementar em %) dos elementos presentes nas partículas em análise. Da análise efetuada constatou-se que do total das partículas analisadas cerca de 50% tem origem geogénica.

Relativamente às partículas geogénicas (Figura 4.8) foram identificados fundamentalmente aluminossilicatos, quartzo e outros polimorfos de sílica assim como partículas apresentando um enriquecimento em Ca. A análise das partículas revelou a presença de Al, Ca, Ce, Fe, K, La, Mg, Na e Sr (a maioria destes elementos encontra-se associada preferencialmente aos silicatos e particularmente aos aluminossilicatos).

A figura 4.9 apresenta a tipologia de partículas com origem antropogeogénica identificadas nas amostras de poeiras urbanas em estudo. Relativamente às partículas antropogénicas identificadas estas apresentam um enriquecimento em Fe, Ni, Pb, Cu (>50 %) e Zn (>30 %). A análise das partículas revelou a presença de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sn, Ti e Zn.

PARTÍCULAS COM ORIGEM ANTROGEOGÉNICA				
Grupos	Sub-grupos	Fase mineral	Morfologia das partículas	Composição elementar (%)
	Fe rich particle (> 50%)			Fe 63; Si 4; Al 3
	Ni rich particle (> 50%)			Ni 68; P 5
	Pb rich particle (> 50%)			Pb 47; S 5; Ca 4; Na 4; Cu 2; Al 1; Mg 1
	Zn rich particle (> 30%)			Zn 34; Ti 11; Si 10; Mg 4; Al 2; Na 3

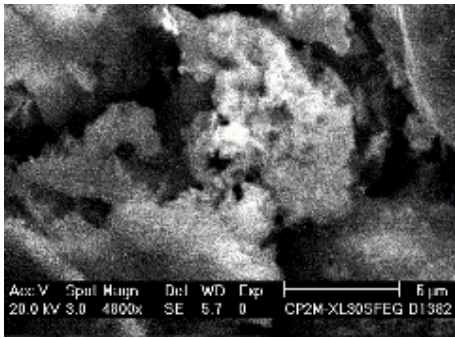
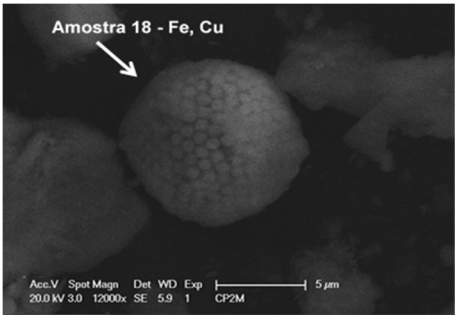
	Cu rich particle (> 50%)			Cu 54; Sn 20; Si 1
	Fe-S			Fe 26; S 25

Figura 4.9 – Classificação das partículas de origem geogénica através da composição elementar das por EDS e da morfologia das partículas analisadas por SEM.

A associação entre Fe, Sb, Si, S, Zn, Cu e Ca nas poeiras urbanas pode ser atribuída ao tráfego automóvel designadamente ao desgaste dos pneus, travões e queima de combustíveis.

Segundo Adachi e Tainosho (2004) as poeiras geradas pelo desgaste dos travões dos automóveis contêm partículas enriquecidas em Al, Si, S, Ti, Fe, Cu, e Sb podendo também conter outros elementos como BaSO₄ (barite) e Zr. A análise morfológica destas partículas permitiu constatar que estas apresentam usualmente formas pouco definidas, com bordos arredondados ou lascas resultantes da abrasão metálica e são enriquecidas em Cu, Ni, Pb e Zn. Também é usual a ocorrência de partículas esféricas de Fe neste tipo de poeiras e estão associadas a processos de combustão.

A figura 4.10 apresenta a tipologia de partículas com origem mista (geogénica/antropogénica) identificadas nas amostras de poeiras urbanas em estudo.

Relativamente às partículas antropogénicas foram identificados a presença de barite e de óxidos de Fe e Ti. As amostras estão enriquecidas em Al, Ba, Fe, O, S, Si e Ti. Este grupo de partículas pode ser considerado como óxidos/hidróxidos de Fe apresentando uma morfologia irregular. Assume-se que estão relacionadas com uma fonte geogénica não sendo de descartar uma contribuição antropogénica. Estudos realizados por diferentes autores (Cong et al., 2009; Pachauri et al. 2013; Shao et al., 2008) mostraram que partículas minerais com características bem definidas (arestas, ângulos e tamanhos de partículas compreendidas entre 10 e 20 μm) tais como hematite, magnetite, ilmenite

e rútilo são constituintes comuns dos solos e podem ocorrer como partículas individualizadas neste tipo de amostras.

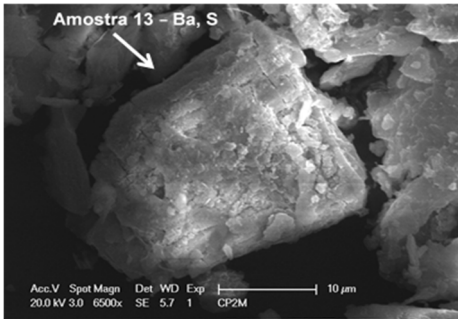

PARTÍCULAS COM ORIGEM GEOGÉNICA/ANTROPOGÉNICA				
Grupos	Sub-grupos	Fase mineral	Morfologia das partículas	Composição elementar (%)
	Ba-S	Barite		Ba 40; S 17; O 43
Óxidos	Fe- Ti	Iron Titanium oxide		Fe 31; Ti 22; Al 4; Si 5; O 38

Figura 4.10 – Classificação das partículas de origem geogénica através da composição elementar das por EDS e da morfologia das partículas analisadas por SEM.

4.2.2 Caracterização geoquímica da fração <63 µm

Nas amostras relativas à fração <63 µm foram analisados 30 elementos após decomposição ácida mas apenas em 12 amostras. Numa primeira abordagem, realizou-se uma análise estatística univariada ao conjunto de dados. A matriz de dados relativa às amostras de poeiras é composta por 30 variáveis (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, W e Zn) e um total de 16 amostras (por não existir quantidade suficiente de amostra para ser analisada). Para o tratamento estatístico utilizou-se o programa Statistica9.0®.

O Quadro 4.5 resume os resultados obtidos da análise estatística univariada. As variáveis Ag, Pb, Bi, Na, Sb, Cu, Cr, Ti, La, Mo, Mn, Cd, Ca, Sr são as variáveis que apresentam maior variabilidade (traduzido pelo diferença observada entre os valores da média e da mediana e também pela distribuição simétrica positiva – valores de $S > 1.0$). A variável Zn é a que apresenta os valores de concentração mais elevados. As variáveis Ag, Pb e Bi são as que apresentam os valores mais elevados de coeficiente de assimetria ($S > 2.5$), seguido das variáveis Na, Sb e Cu ($S > 2.0$).

Quadro 4.5– Parâmetros estatísticos relativos aos valores das concentrações de 30 elementos nas amostras de poeiras (fração <63 µm) recolhidas em Estarreja.

n=12	Unidade	Mín	P ₂₅	Média	Mediana	P ₇₅	Máx	DP	S	Curt
Ag	mg kg ⁻¹	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3	2,3	0,6	3,34	11,37
Al	%	3,930	5,180	6,055	5,807	6,645	7,020	1,0	-0,59	-0,61
As	mg kg ⁻¹	4,9	13,1	27,0	25,8	33,9	51,1	13,3	0,17	-0,36
Ba	mg kg ⁻¹	230,0	274,0	318,5	346,6	433,0	490,0	93,0	0,65	-1,03
Bi	mg kg ⁻¹	0,6	0,8	1,2	1,7	1,7	7,3	1,9	2,91	9,04
Ca	%	1,040	1,575	2,085	2,810	3,930	7,090	1,8	1,32	1,85
Cd	mg kg ⁻¹	0,2	0,5	0,5	0,7	0,9	1,7	0,4	1,43	1,74
Co	mg kg ⁻¹	1,7	5,8	7,3	7,5	8,1	14,2	3,2	0,62	1,50
Cr	mg kg ⁻¹	31,0	45,5	60,0	65,4	69,5	151,0	31,7	1,96	4,78
Cu	mg kg ⁻¹	49,0	59,7	70,2	129,9	148,1	440,7	119,8	2,01	3,72
Fe	%	1,080	1,675	2,005	2,108	2,580	3,290	0,6	0,36	-0,43
Ga	mg kg ⁻¹	9,1	13,6	15,3	15,1	17,3	19,2	3,0	-0,63	-0,03
K	%	1,650	2,270	2,360	2,324	2,550	2,750	0,3	-1,12	0,83
La	mg kg ⁻¹	24,9	35,2	43,0	46,1	48,2	91,8	18,0	1,65	3,24
Mg	%	0,170	0,325	0,365	0,368	0,440	0,520	0,1	-0,51	0,18
Mn	mg kg ⁻¹	244,0	265,5	309,0	316,8	320,0	475,0	75,3	1,48	1,35
Mo	mg kg ⁻¹	1,1	1,4	1,8	3,7	5,4	12,0	3,4	1,61	2,06
Na	%	0,525	0,676	0,826	0,855	0,913	1,724	0,3	2,27	6,52
Ni	mg kg ⁻¹	11,2	21,6	26,7	28,9	37,4	52,3	11,4	0,62	0,25
P	%	0,099	0,119	0,129	0,140	0,163	0,209	0,0	0,97	0,31
Pb	mg kg ⁻¹	53,6	67,6	94,0	163,1	150,4	815,3	210,8	3,17	10,46
S	%	0,070	0,110	0,150	0,153	0,185	0,250	0,1	0,27	-0,33
Sb	mg kg ⁻¹	1,6	2,9	3,4	7,0	6,9	28,5	8,0	2,25	4,82
Sc	mg kg ⁻¹	2,5	3,7	5,3	5,4	6,9	9,5	2,0	0,57	-0,06
Sr	mg kg ⁻¹	60,0	70,5	87,0	90,8	96,0	148,0	28,4	1,22	0,85
Th	mg kg ⁻¹	10,5	19,4	24,9	24,7	30,5	37,4	8,2	-0,03	-0,57
Ti	%	0,158	0,218	0,256	0,269	0,298	0,501	0,1	1,69	4,11
V	mg kg ⁻¹	24,0	39,0	44,5	46,1	50,5	70,0	12,7	0,46	0,45
W	mg kg ⁻¹	1,6	3,1	3,9	3,8	4,4	6,0	1,1	-0,01	0,86
Zn	mg kg ⁻¹	215,8	320,2	380,7	632,7	936,3	1405,2	433,7	0,95	-0,55

A figura 4.11 apresenta os dendogramas obtidos a partir da aplicação da CHA com o objetivo de identificar similaridades entre os diferentes parâmetros determinados (Modo R) e nas amostras de poeiras (Modo Q). Na elaboração da análise CHA utilizou-se como regra de agrupamento o método de Ward e como medida de distância o coeficiente de correlação “1-r Pearson”.

A análise de CHA em modo R dos dados relativos à concentração dos elementos ((Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Ti e Zn) nas poeiras urbanas (fração <63 µm) permitiu a identificação de 2 agrupamentos principais:

1º Agrupamento de variáveis: Ti-Ca-Al-Pb;

2º Agrupamento de variáveis: Ba-S-P-Co-Zn-Ni-Cr-Mn-Fe-Sb-Cu.

De acordo com este resultado, é possível verificar que os agrupamentos 2 e 3 representam claramente a influência antrópica enquanto a associação 1 reflete as características geoquímicas dos solos locais.

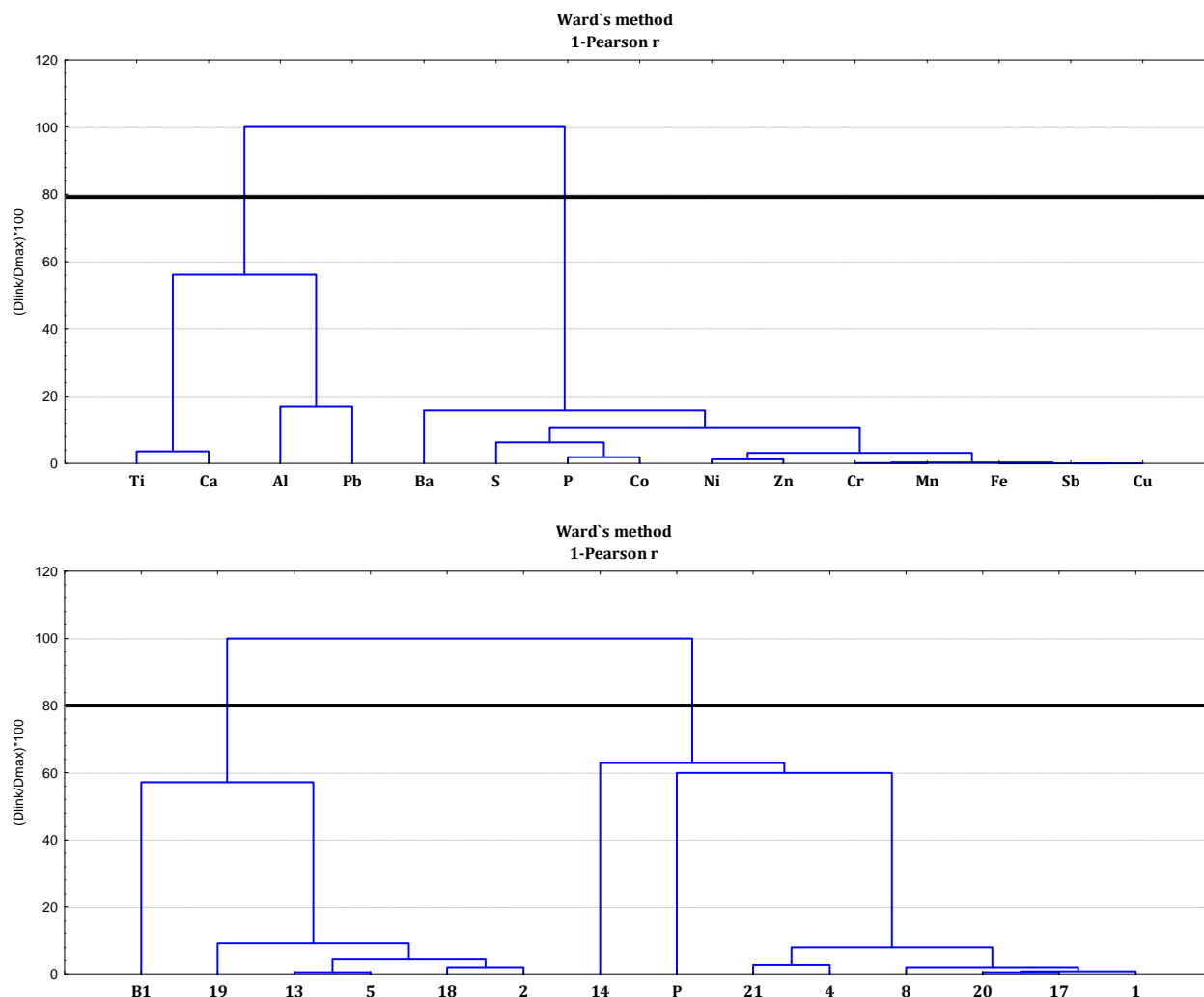


Figura 4.11- Dendrograma resultante da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R e em Modo Q tendo em consideração os resultados das análises químicas das amostras de poeiras.

Quanto aos indivíduos distinguem-se 2 agrupamentos:

- 1º Agrupamento de indivíduos: 19-13-5-18-2 (associada às poeiras dos travões);
- 2º Agrupamento de indivíduos: 14-21-4-8-20-17-1 (associada às poeiras de desgaste das marcações dos pavimentos e estradas).

O Quadro 4.6 resume os valores do mínimo, mediana, média e máximo para cada um dos agrupamentos obtidos na análise CHA.

Da análise do quadro constata-se que as amostras do 1º agrupamento são as que apresentam valores da média de Al, Ba Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Ti e Zn mais elevados identificando as amostras mais influenciadas pela componente.

Quadro 4.6 – Valores de mínimo, mediana, média e máximo para os 2 agrupamentos identificados.

Variáveis	Unidade	Mínimo	Mediana	Média	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Máximo
		1º Agrupamento (n=5)				2º Agrupamento (n=7)			
Al	%	5,750	6,060	4,570	6,520	6,037	6,520	3,930	7,020
Ba	mg kg ⁻¹	355,8	343,0	258,0	490,0	319,6	314,0	230,0	479,0
Ca	%	3,806	3,860	1,760	7,090	1,747	1,760	1,040	3,330
Co	mg kg ⁻¹	9,7	8,1	6,8	14,2	6,1	5,8	1,7	8,1
Cr	mg kg ⁻¹	87,4	73,0	54,0	151,0	49,1	50,0	31,0	66,0
Cu	mg kg ⁻¹	194,9	109,0	61,0	440,7	67,2	60,8	49,0	121,8
Fe	%	2,350	2,110	1,750	3,290	1,987	2,110	1,080	2,910
Mn	mg kg ⁻¹	373,0	313,0	306,0	475,0	283,3	271,0	244,0	327,0
Ni	mg kg ⁻¹	38,0	38,4	21,6	52,3	21,9	21,6	11,2	27,8
P	%	0,162	0,150	0,132	0,209	0,127	0,126	0,099	0,175
Pb	mg kg ⁻¹	119,0	114,3	66,7	208,1	191,8	68,5	53,6	815,3
S	%	0,156	0,180	0,070	0,210	0,139	0,110	0,070	0,250
Sb	mg kg ⁻¹	9,8	5,8	2,0	28,5	2,8	3,0	1,6	3,4
Ti	%	0,285	0,255	0,193	0,501	0,262	0,274	0,158	0,334
Zn	mg kg ⁻¹	942,6	949,0	274,8	1405,2	318,7	326,4	215,8	401,4

Pela análise da “scree plot” reteve-se os primeiros 3 eixos principais cujos valores próprios são superiores a 1. No Quadro 4.7 estão representados os valores próprios, a variância explicada e a variância cumulada para cada um dos eixos selecionados, relativamente à fração <63 µm.

Quadro 4.7- Valores próprios de cada um dos eixos fatoriais (< 63 µm).

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Al	-0,420	-0,853	-0,046
Ba	0,652	0,694	0,082
Ca	-0,189	0,878	0,026
Co	0,914	-0,167	-0,047
Cr	0,992	0,051	0,028
Cu	0,981	0,104	0,068
Fe	0,983	0,070	0,074
Mn	0,989	0,030	0,044
Ni	0,990	-0,052	-0,010
P	0,838	-0,427	-0,066
Pb	-0,069	-0,347	0,926
S	0,843	-0,170	-0,190
Sb	0,978	0,111	0,072
Ti	-0,309	0,916	0,122
Zn	0,948	-0,041	0,022
Eigenvalues	9,716	3,214	0,943
% Explicação	64,772	21,424	6,290
% Explicação Acumulada	64,772	86,197	92,486

Da análise Quadro 4.7 e das projeções das variáveis nos planos F1xF2 e F1xF3 (Figura 4.12) podemos verificar que:

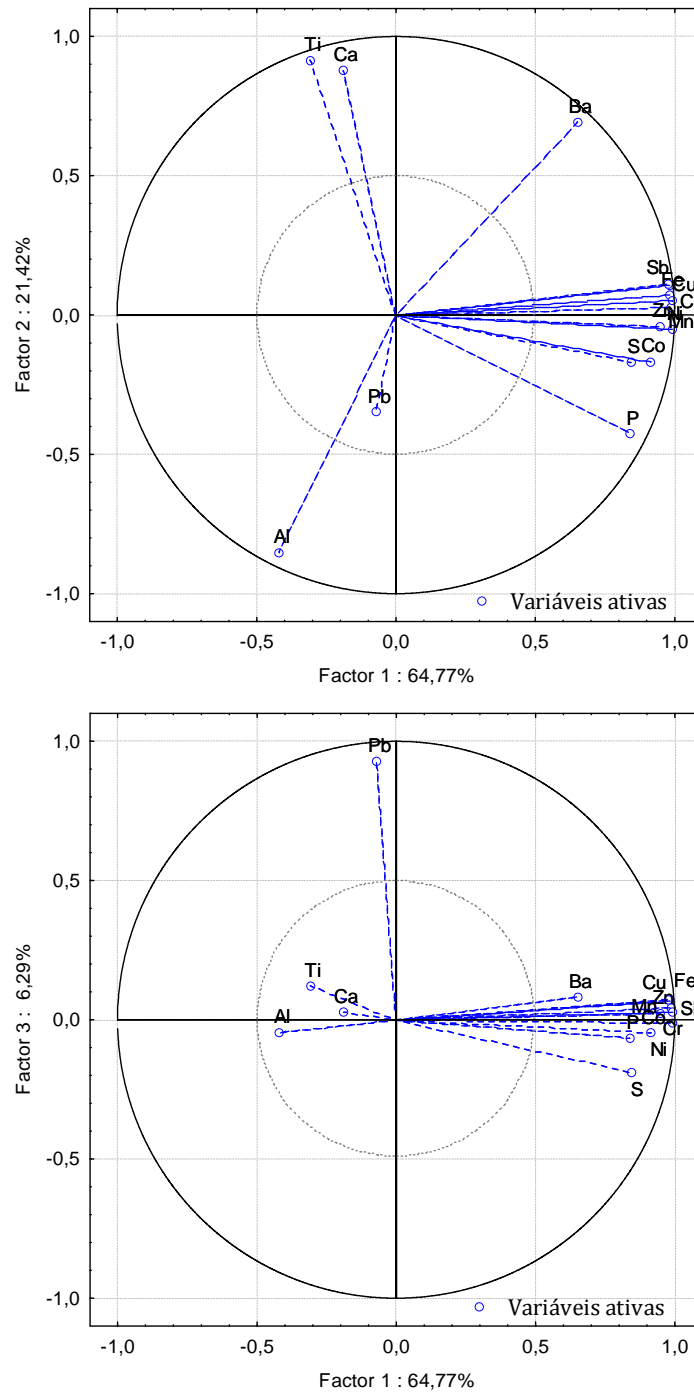


Figura 4.12- Projeção das variáveis em estudo no primeiro (F1x F2) e segundo (F1x F3) plano fatorial.

(a) No primeiro plano fatorial, o eixo 1 explica 67,77% da variância total, que representa as variáveis Cr, Ni, Mn, Fe, Cu, Sb, Zn, Co, S, P, Ba;

(b) O eixo 2 (27.42% da variância total) representa as variáveis Ti, Ca, Ba (em oposição às variáveis Al);

(c) O eixo 3 explica 6,29% da variância total e está representado pela variável Pb.

A figura 4.13 representa a projeção dos “scores” das variáveis nos 3 primeiros eixos.

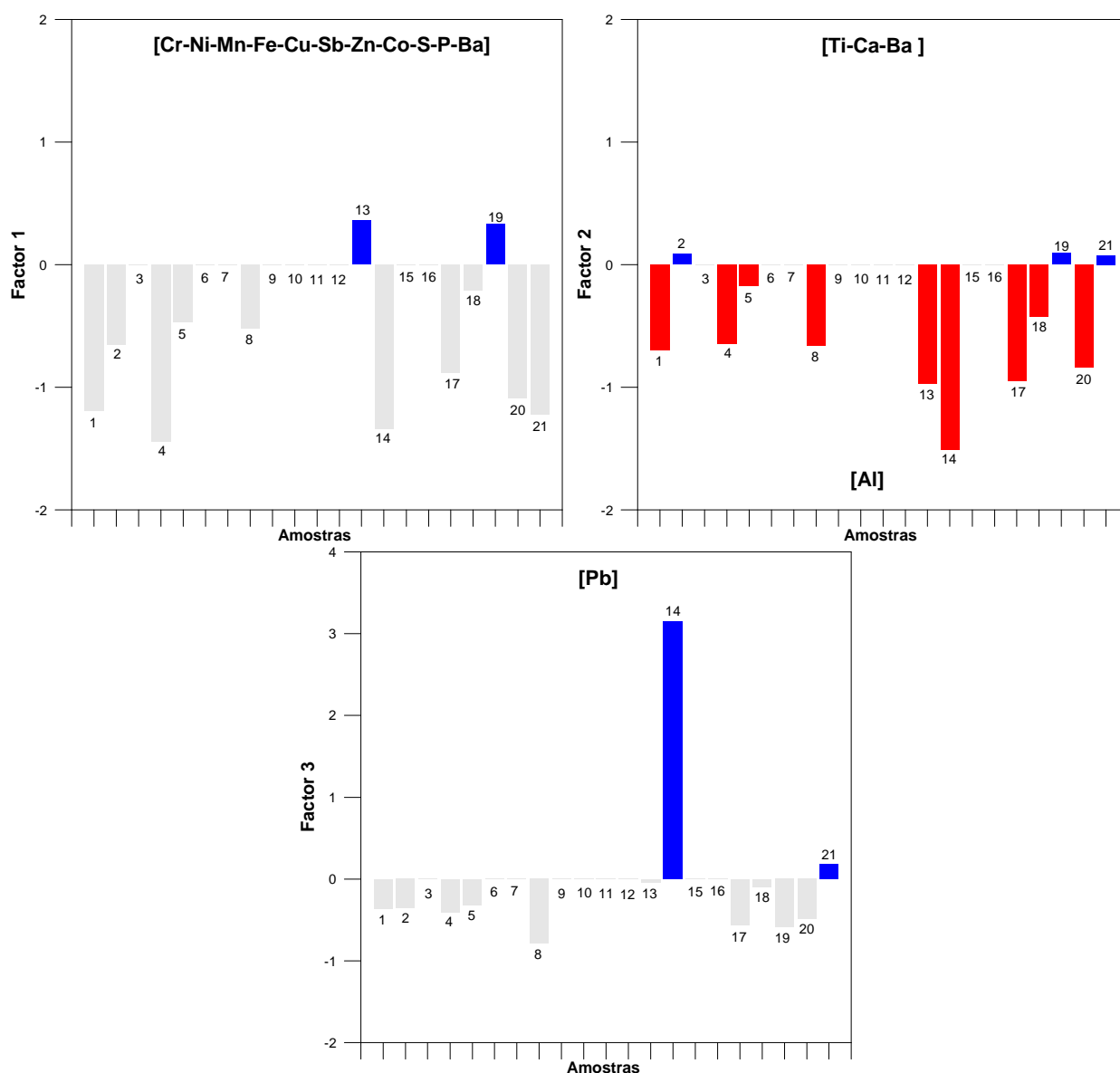


Figura 4.13 - Projeção dos “scores” dos indivíduos nos três primeiros eixos.

A análise da figura 4.13 permite constatar que as amostras 3 e 19 são as que apresentam valores mais elevados dos scores (positivos) e consequentemente as que melhor explicam a associação Cr, Ni, Mn, Fe, Cu, Sb, Zn, Co, S, P, Ba. Esta associação representa as amostras cuja influência das partículas geradas pelo tráfego (e maioritariamente pelo desgaste dos travões) é significativa. De referir que as amostras 13 e 19 mantêm o mesmo padrão registado na fração <250 μm . A amostra 19 está representada também pela associação Ti-Ca-Ba refletindo uma sobreposição de influências antrópicas distintas. As amostras 14 e 21 são as que apresentam maior enriquecimento em Pb e mantêm a mesma assinatura da fração <250 μm .

No Quadro 4.8 apresenta-se os valores de correlação referentes às frações <250 μm e <63 μm .

Para uma visualização mais fácil das correlações entre pares de elementos, foram colocados a negrito e sublinhado para se diferenciar os valores superiores a 0.50.

Quadro 4.8- Matriz de correlação entre os teores totais (a azul estão representados os valores relativos à fração <250 µm e a rosa os valores relativos à fração <63 µm).

	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Co	1,00	<u>0,52</u>	0,16	<u>0,73</u>	<u>0,62</u>	<u>0,63</u>	0,17	0,40
Cr	<u>0,62</u>	1,00	<u>0,58</u>	0,45	0,30	<u>0,60</u>	0,13	<u>0,64</u>
Cu	0,18	<u>0,72</u>	1,00	0,44	0,35	0,34	-0,06	0,33
Fe	<u>0,52</u>	<u>0,69</u>	0,47	1,00	0,77	<u>0,60</u>	0,24	0,27
Mn	0,48	<u>0,83</u>	<u>0,83</u>	<u>0,76</u>	1,00	0,49	0,34	0,18
Ni	<u>0,84</u>	<u>0,83</u>	<u>0,51</u>	<u>0,63</u>	<u>0,75</u>	1,00	0,01	<u>0,70</u>
Pb	-0,09	-0,21	-0,14	0,10	-0,23	-0,16	1,00	0,07
Zn	<u>0,54</u>	0,45	<u>0,64</u>	0,19	<u>0,51</u>	<u>0,65</u>	-0,04	1,00

Da análise dos coeficientes de correlação entre pares de variáveis, verifica-se que os elementos com maior correlação (> 0.5) são por ordem decrescente os seguintes:

- **Fração <250 µm:** Fe/Co; Ni/Zn; Ni/Co; Mn/Co; Ni/Fe; Cu/Cr; Co/Cr;
- **Fração <63 µm:** Ni/Co; Cr/Mn; Cr/Ni; Cu/Mn; Fe/Mn; Mn/Ni; Cr/Cu; Fe/Cr; Ni/Zn; Cu/Zn; Fe/Ni; Cr/Co; Fe/Co; Zn/Mn.

Refira-se a situação particular do Pb que não apresenta nenhuma correlação com os restantes elementos em análise, sugerindo uma fonte distinta para este elemento.

O Quadro 4.9 apresenta a comparação das concentrações obtidas para as poeiras urbanas neste estudo com os valores obtidos em outras cidades por diferentes autores.

Quadro 4.9– Comparação da concentração de Cd, Cr, Ni, Pb e Zn (mg kg⁻¹) nas poeiras urbanas de Estarreja com os valores registados em outras cidades (*valores médios; ** variação de teores) (extraído de Tamrakar e Shakya, 2011).

	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Estarreja (nosso estudo)	0.4	28.8	19.3	109.9	483.5
Kathmandu (Nepal)	0.3-39.6**	1.4-14.3**	4.9-86.3**	12.3-116.8**	55.4-419.3**
Kavala (Greece)	0.2*	196*	58*	301*	272*
Baoji (China)			49*	408*	715*
Amman (Jordan)	1.7*		88*	236*	358*
Kayseri (Turkey)	0.1-14.6**	17-81**	12-217**	28-312**	33-733**
Xian (China)		167*		231*	421*
Luanda (Angola)	1.1*	26*	10*	266*	98*
Birmingham (U.K.)	1.6*			61-383**	226-1852**
Coventry (U.K.)	0.9*			48*	534*
Aviles (Spain)	22.3*	42*		47*	385*
Manchester (U.K.)				514*	4829*
Various sites (Bahrain)	72.0*	144*	126*	265*	653*
Cuenca (Equador)	0.6-1.4**			697*	152*
Kuala Lumpur (Malaysia)	3.0*			19-970**	44-1018**
London (U.K.)	3.5*			2466*	344*
Athens (Greece)	1.8-4.3**			1030*	680*
Lancaster (U.K.)	1.0-14.6**	10-91**	15-126**	150-15000**	160-3725**

Da análise do Quadro 4.9 podemos constatar que os valores obtidos em Estarreja enquadram-se dentro dos valores obtidos em outras cidades.

4.3 CARTOGRAFIA PONTUAL DE TEORES

Alguns dos elementos químicos em análise têm diferentes comportamentos, desde tóxicos a essenciais ao organismo humano.

- Elementos tóxicos: **Pb** - cujos principais sintomas são os distúrbios no sistema nervoso, anemia, doenças cardiovasculares, danos nos rins, e interferência no metabolismo ósseo;
- Elementos potencialmente tóxicos: Co, Cr, **Cu**, Fe, Mn, Ni e **Zn** - estes elementos são assim designados porque dependem das quantidades em que são ingeridos/inalados;
- Elementos essenciais: Ca, K, Mg, Na, P, S e Sr - elementos que estão presentes no ser humano e são necessários para a vida.

De entre os elementos como tóxicos ou potencialmente tóxicos selecionaram-se o Cu, Pb e Zn para a respetiva cartografia pontual de teores em virtude de serem os elementos presentes em concentrações mais elevadas nas poeiras (Figuras 4.14 e 4.15).

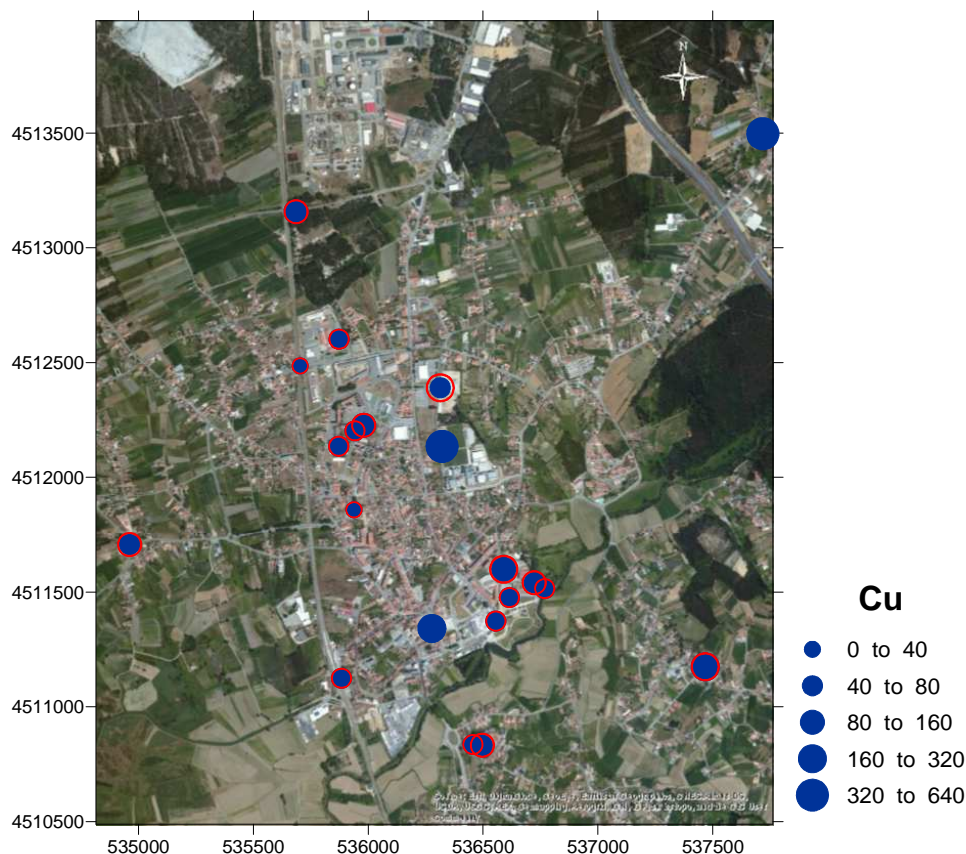


Figura 4.14– Cartografia pontual de teores totais de Cu (valores em mg kg^{-1}) nas frações (a) fração $<250 \mu\text{m}$ (símbolo representado a cor azul) e (b) fração $<63 \mu\text{m}$ (símbolo representado a cor vermelha). Para efeitos de comparabilidade manteve-se na elaboração da cartografia o número e os valores de classes para as duas frações.

Distribuição dos metais nas poeiras colhidas em Estarreja: estudo da mobilidade e impacto potencial dos metais no ambiente

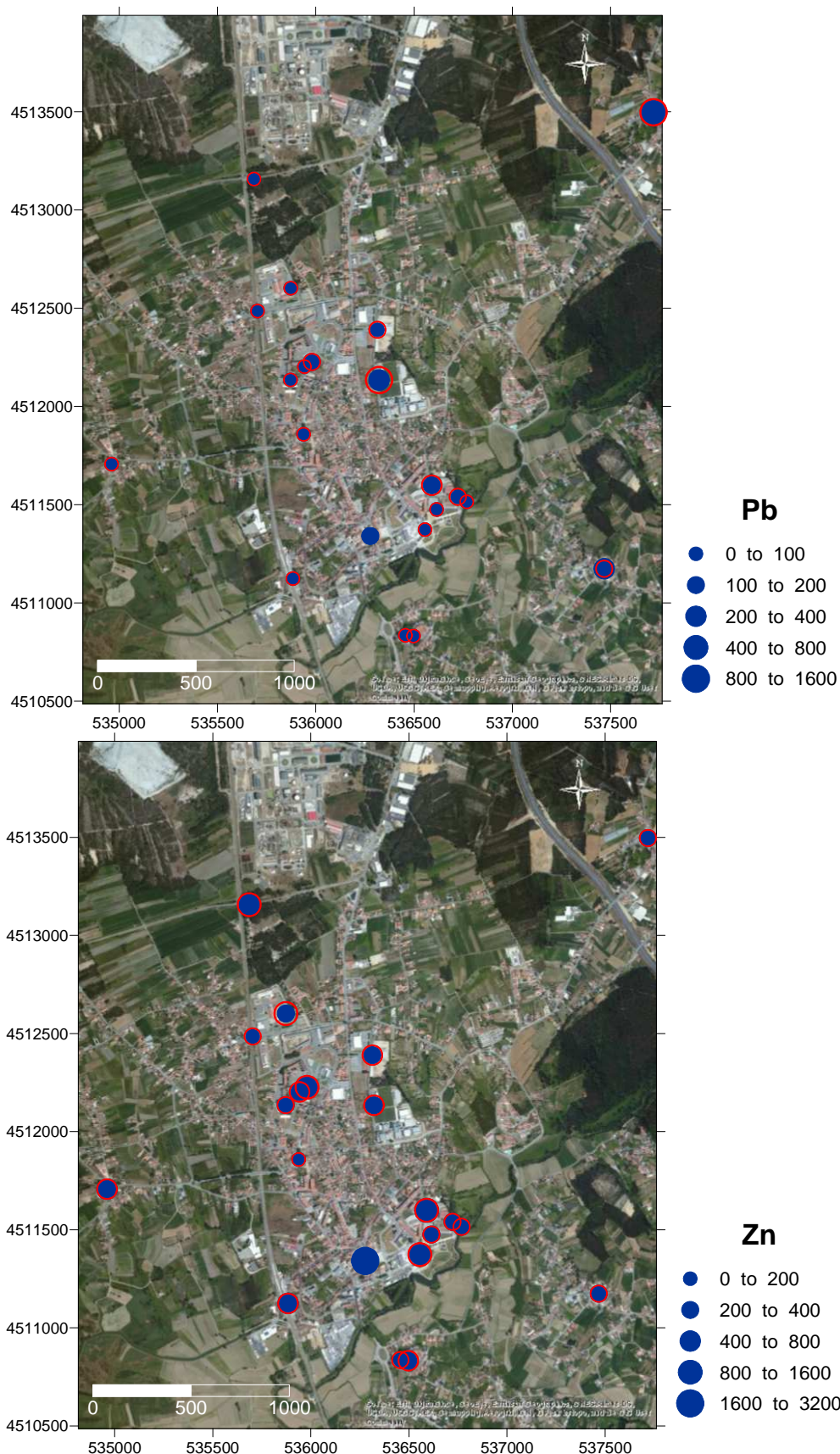


Figura 4.15 – Cartografia pontual de teores totais de Pb e Zn (valores em mg kg^{-1}) nas frações (a) fração $<250 \mu\text{m}$ (símbolo representado a cor azul) e (b) fração $<63 \mu\text{m}$ (símbolo representado a cor vermelha). Para efeitos de comparabilidade manteve-se na elaboração da cartografia o número e os valores de classes para as duas frações.

Da análise das figuras 4.14 e 4.15 podemos constatar que a distribuição espacial do Cu, Pb e Zn na área estudada é algo irregular, mostrando que poderá haver contributos de diferentes fontes antrópicas. Da análise das figuras constata-se que foi observado um padrão de distribuição semelhante para estes três elementos nas proximidades do rio Antuã. Nesta área existe um novo parque de lazer da cidade cujas intervenções recorreram a sedimentos drenados do rio Antuã.

5 FASES SÓLIDAS E BIOACESSIBILIDADE DO Cu, Pb E Zn NAS AMOSTRAS

As poeiras urbanas podem ser um problema para a saúde humana devido ao tamanho diminuto das suas partículas que podem ser facilmente transportadas pelo vento levando à possibilidade de um indivíduo ser exposto direta ou indiretamente a estas partículas. A exposição direta ocorre por inalação enquanto a indireta dá-se por contato dérmico em superfícies expostas da pele ou deposição no vestuário ou por ingestão accidental. Devido às atividades nos jardins infantis ou em áreas recreativas a ingestão oral é uma das vias principais de ingestão para as crianças.

A extração química seletiva sequencial é utilizada frequentemente para estudar a fracionamento dos elementos pelas diferentes fases suporte possibilitando assim efetuar a avaliação da disponibilidade dos metais. Por outro lado a bioacessibilidade permite avaliar a quantidade máxima de um determinado contaminante que pode ser absorvido pelo trato gastrointestinal.

5.1 FRACIONAMENTO DO Cu, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE POEIRAS

O fracionamento dos elementos Cu, Pb e Zn, nas poeiras urbanas e nas relacionadas com o tráfego, foi estudada recorrendo a ensaios de extração química seletiva sequencial. Este método baseia-se na adição sequencial de reagentes específicos com um grau de agressividade cada vez mais elevado, tal como já foi descrito no capítulo 3.

Na primeira e segunda etapa da EQSS foram utilizadas soluções de acetato de amónio a pH=7 e pH=4.5. Nestes ensaios foram construídas as respetivas curvas cinéticas cumulativas de dissolução de forma a garantir que o tempo de agitação era ajustado às amostras em estudo e também para averiguar de uma forma mais pormenorizada a dissolução de fases mineralógicas existentes nas amostras.

Os resultados permitiram aferir que os tempos de agitação podem ser idênticos já que a grande maioria das amostras apresenta resultados muito semelhantes.

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam, a título de exemplo, as curvas cinéticas cumulativas de dissolução para o Cu, Pb e Zn obtidas para a solução de acetato de amónio a pH=7 e na fração <63 µm. No decorrer da 1ª e 2ª etapa da extração seletiva (acetato de amónio a pH=7.0 e pH=4.5, respetivamente), as amostras foram analisadas por DRX. O quadro 5.1 mostra-nos os resultados obtidos.

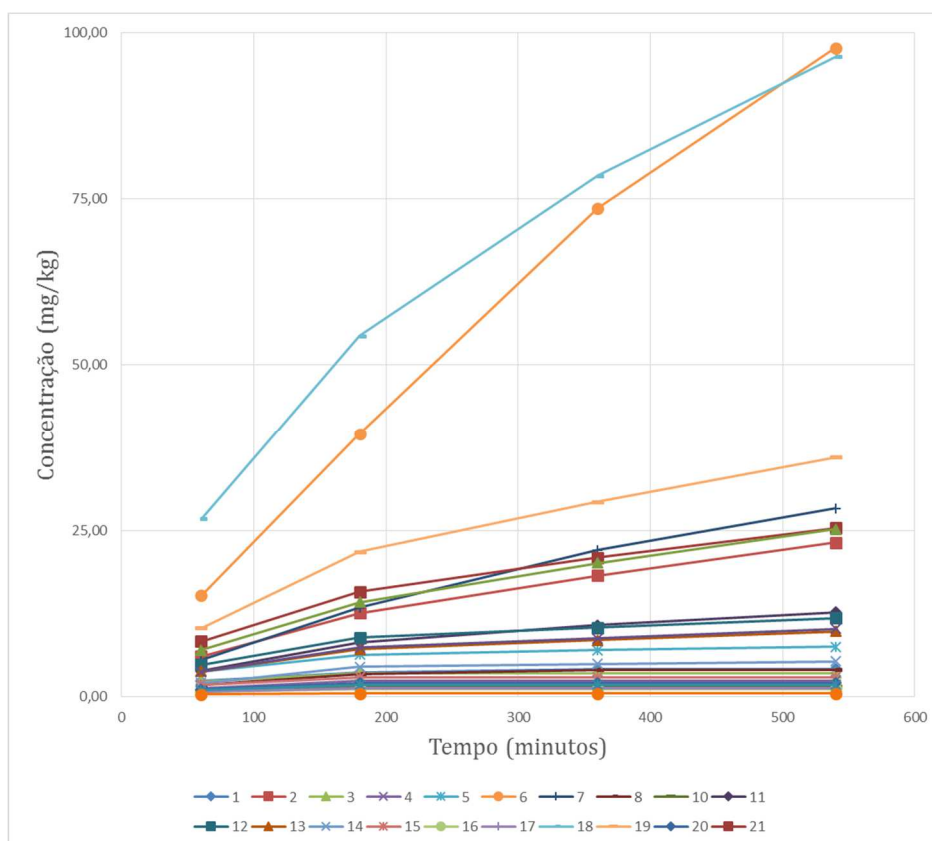


Figura 5.1 – Curvas cinética cumulativa de dissolução do Cu utilizando a solução de acetato de amónio a pH 7.0.

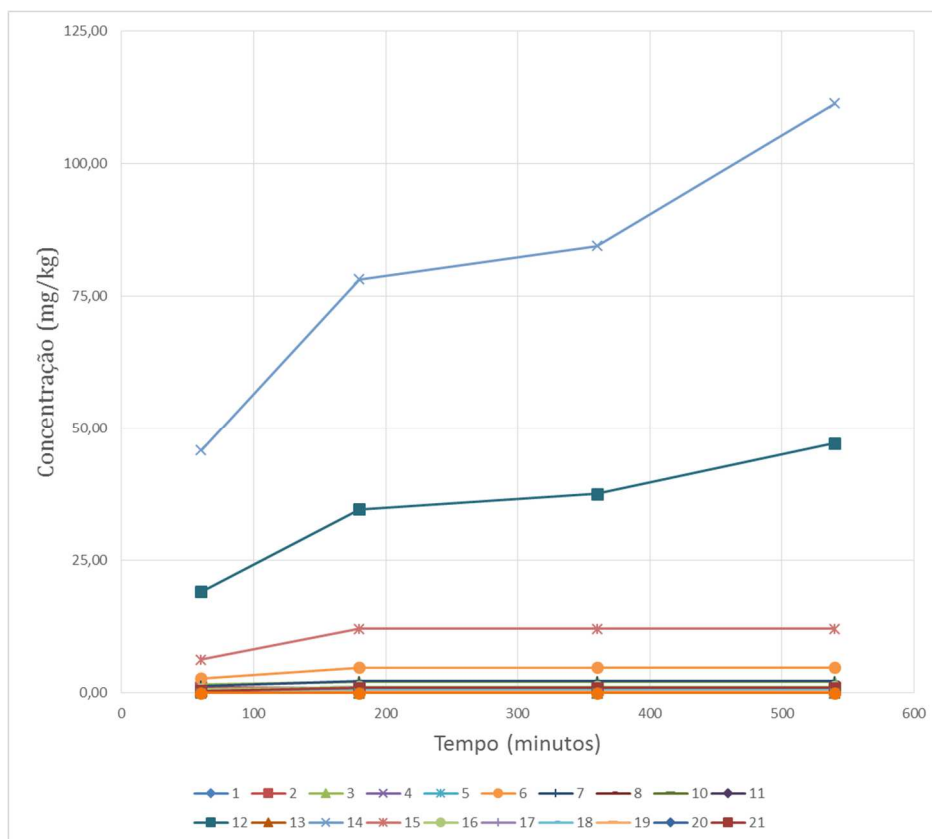


Figura 5.2 – Curvas cinética cumulativa de dissolução do Pb utilizando a solução de acetato de amónio a pH 7.0.

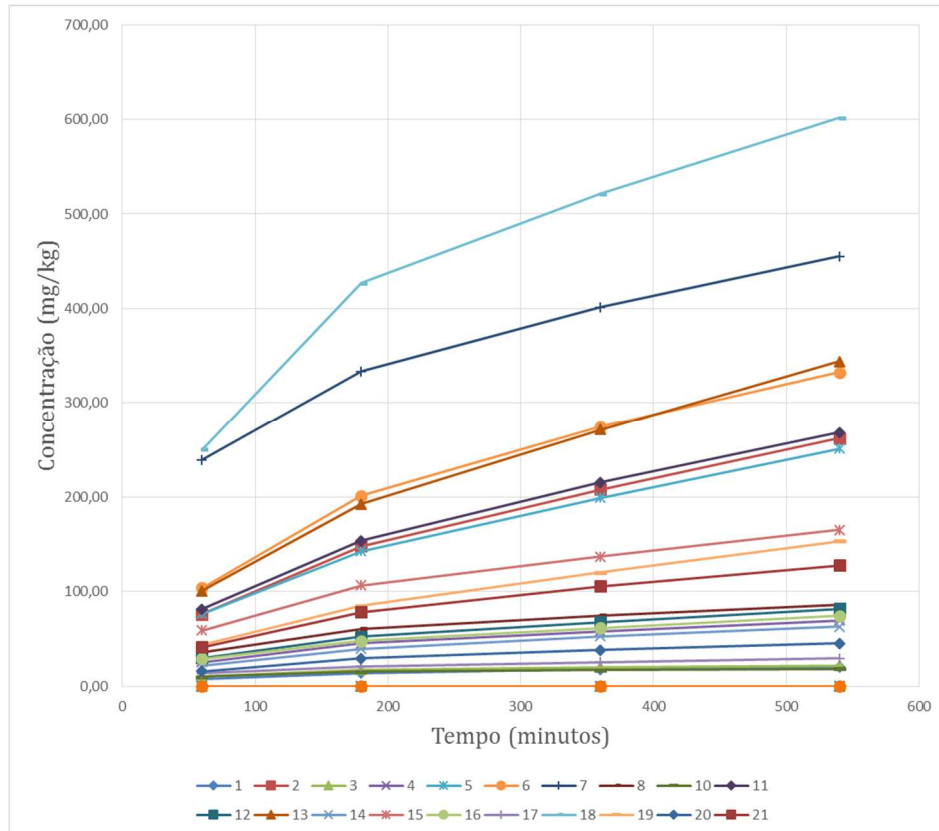


Figura 5.3 – Curvas cinética cumulativa de dissolução do Zn utilizando uma solução de acetato de amónio a pH 7.0.

Quadro 5.1- Minerais identificados (solução de acetato de amónio a pH=7 e pH 4.5).

Amostra	Quartzo	Feldspato _K	Plagioclase	Caulinite	Mica	Ilite	Calcite
1	●■	●■			●■		
2	●■	●■	●■		●		●
3	●■	●■		●■	●		
4	●■	●■	●■		●		
5	●■	●■	●		●		
6	●■	●■	●■				●
7	●■	●■	●■			●■	●
8	●■	●■		●■		●	
9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10	●■	●■	●				
11	●■	●■		●			
12	●■	●■	●■	●■			
13	●■	●■			●■	●	●
14	●■	●■	●■	●■	●■	●■	
15	●■	●■	●■		●■		
16	●■	●■	●■	●■	●■		
17	●■	●■	●■	●■	●■	●■	
18	●■	●■	●■	●■	●■	●■	
19	●■	●■	●	●■		●	
20	●■	●■	●■	●	●	●	
21	●■	●■		●■	■	●	

n.a.- Amostra não analisada; ● Solução de acetato de amónio a pH=7.0; ■ Solução de acetato de amónio a pH=4.5

Os resultados da análise do DRX mostraram que o quartzo, feldspato, plagioclase, caulinite, micas, ilite e calcite são os principais minerais constituintes das amostras em estudo. Comparando os resultados obtidos após extração com acetato de amônio a pH 7 com as de pH 4.5 (Quadro 5.1), verifica-se que ocorre a eliminação da fase carbonatada (calcite). Tal acontece porque o reagente com pH 4.5 sendo mais ácido consegue destruir as fases carbonatadas.

As figuras 5.4, 5.6 e 5.8 apresentam as percentagens de extração de Cu, Pb e Zn correspondentes a cada uma das fases de extração química. A figura 5.4 mostra a distribuição do Cu pelas diferentes fases suporte das amostras estudadas e para as duas frações (<250 μm e <63 μm).

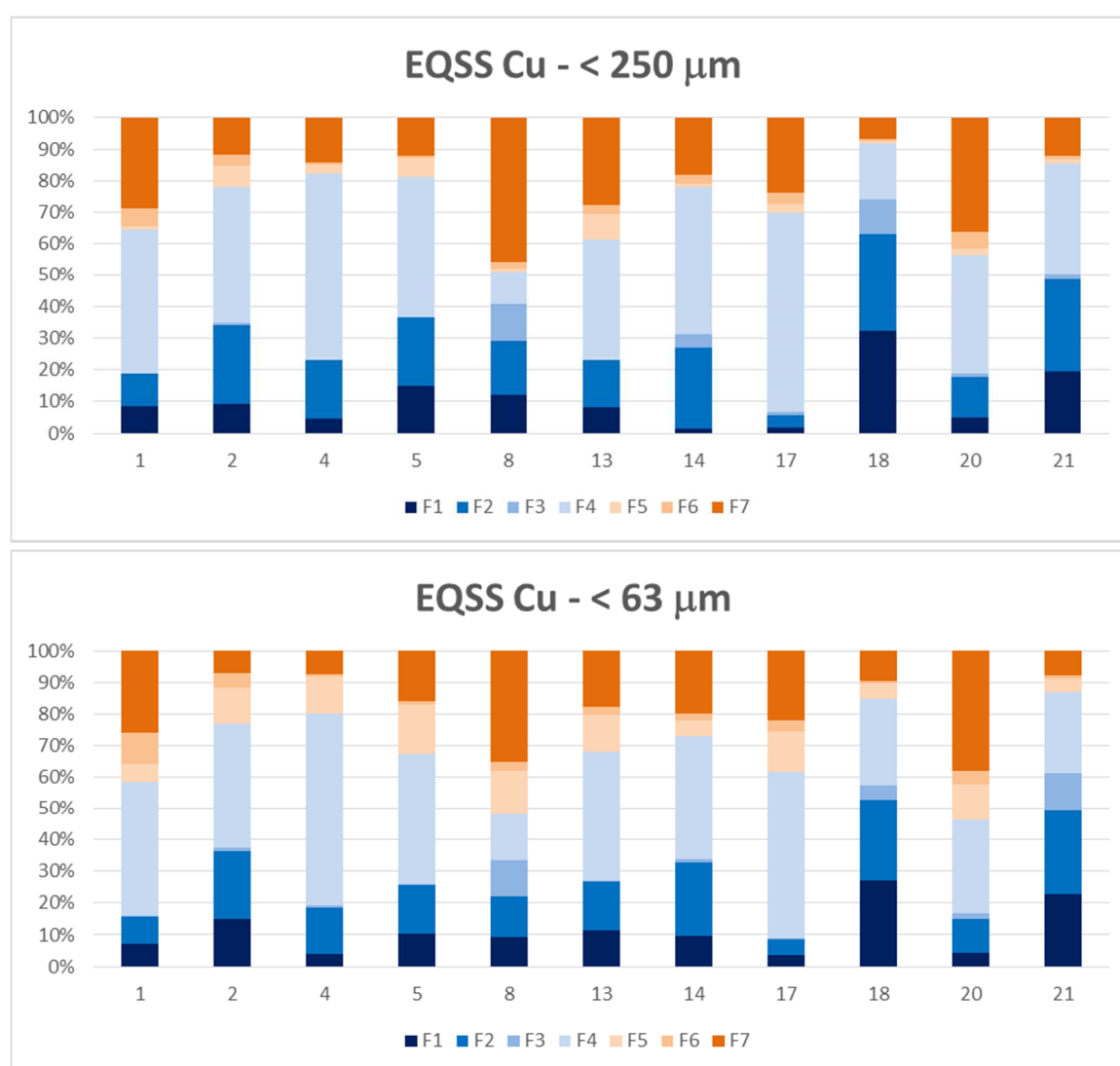


Figura 5.4 – Percentagem de extração do Cu nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial nas duas frações estudadas (<250 μm e < 63 μm): F1 – elementos ligados aos cátions de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 – elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo.

A análise dos resultados permite concluir que nas duas frações em estudo o Cu encontra-se associado maioritariamente aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfos (correspondente à etapa F4 da sequência) e também à fase carbonatada e ao resíduo silicatado (etapa F7). De referir, no entanto a importância dos catiões de troca e também da fase carbonatada em algumas amostras (variações entre 10 a 50% de extração) significando que o Cu poderá estar disponível para ser mobilizado. Da análise dos resultados podemos constatar que, em ambas as frações, o Cu encontra-se mais disponível (F1+F2) nas amostras 2, 5, 18 e 21. De acordo com os resultados obtidos por Patinha et al. (2015) o Fe está associado aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos e também ao resíduo indicando que este elemento se encontra maioritariamente numa fase mais resistente podendo no entanto ser mobilizado numa pequena percentagem (<5%).

A figura 5.5 compara os resultados das percentagens de extração nas duas frações granulométricas em estudo. Da análise da figura é claro que em termos médios as percentagens de extração para as diferentes etapas foram superiores na fração <63 µm e que a menor variabilidade de valores foi observada na mesma fração.

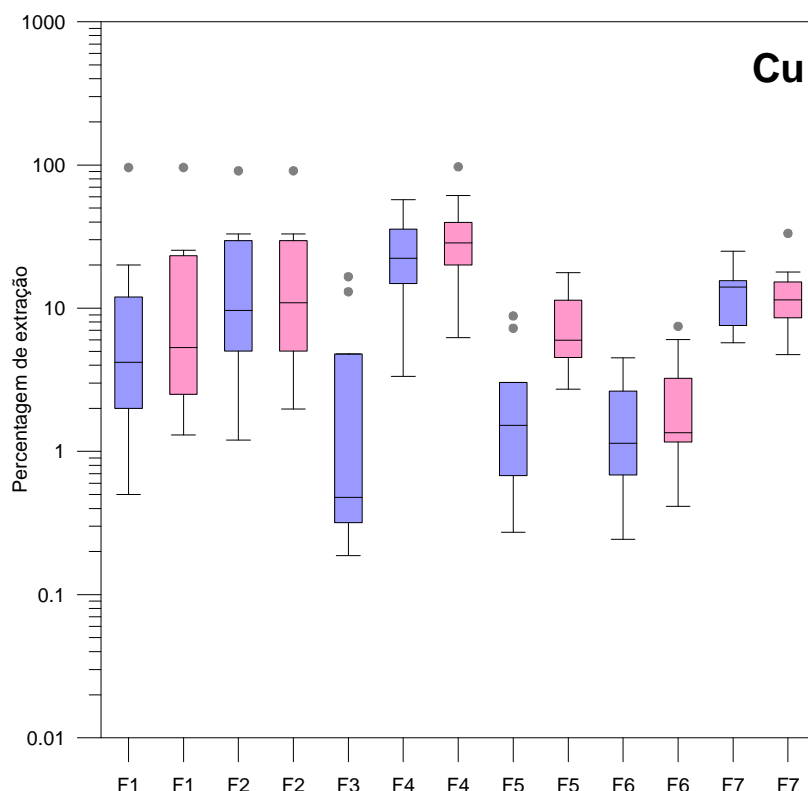


Figura 5.5 – Diagrama de extremos e quartis para a variável Cu tendo em consideração as diferentes etapas de extração nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm)

O Quadro 5.2 apresenta os valores de correlações entre as concentrações extraídas em cada fase de extração e a respetiva concentração total nas duas frações analisadas.

Quadro 5.2– Matriz de correlação entre as variáveis associadas às diferentes etapas de extração de Cu e as concentrações totais de Cu nas amostras de poeiras (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).

Etapas	F1-Cu	F2-Cu	F3-Cu	F4-Cu	F5-Cu	F6-Cu	F7-Cu	Cu -total
F1-Cu	1,00	0,97	0,97	0,60	0,12	0,14	0,43	0,96
F2-Cu	0,99	1,00	0,92	0,74	0,28	0,26	0,44	0,98
F3-Cu	0,85	0,83	1,00	0,45	0,00	0,05	0,38	0,89
F4-Cu	0,89	0,91	0,58	1,00	0,72	0,60	0,42	0,77
F5-Cu	0,67	0,70	0,34	0,84	1,00	0,74	0,54	0,36
F6-Cu	0,22	0,25	-0,02	0,40	0,43	1,00	0,62	0,34
F7-Cu	0,79	0,74	0,59	0,59	0,46	0,24	1,00	0,57
Cu-total	0,99	0,99	0,78	0,93	0,75	0,30	0,79	1,00

A negrito apresenta-se os pares de variáveis que estão significativamente correlacionados entre si ($p < 0.05$).

A análise dos coeficientes de correlação permite concluir que para a fração <250 µm as 4 primeiras etapas (F1, F2, F3, F4) da sequência de extração estão significativamente correlacionadas com o teor total de Cu das amostras de poeiras enquanto para a fração <63 µm as 5 etapas iniciais correlacionam-se com o teor total de Cu mostrando que nesta fração a matéria orgânica pode desempenhar um papel importante na fixação deste elemento

A figura 5.6 mostra a distribuição do Pb pelas diferentes fases suporte das amostras estudadas e para as duas frações (<250 µm e <63 µm).

A análise dos resultados permite concluir que nas duas frações em estudo o Pb encontra-se associado maioritariamente à componente carbonatada (correspondente à etapa F2 da sequência) e também aos óxidos de Fe cristalinos e ao resíduo silicatado (mais expressivo na fração <250 µm). De referir, no entanto a importância dos catiões de troca e da fase carbonatada (valores de % superiores a 30%) em algumas amostras (amostras 8, 14 e 18) da fração <250 µm significando que o elevado potencial do Pb ser mobilizado.

Esta importância é mais visível na fração <63 µm tendo em consideração que o número de amostras com percentagens de extração superior a 30% é superior (amostras 4, 5, 14, 18 e 21). Este grupo de amostras com uma percentagem significativa de Pb na forma disponível sugere a ligação a eventuais fontes antrópicas uma vez que os metais associados a fontes geogénicas ocorrem frequentemente em formas com menor mobilidade. De referir que a amostra 18 está relacionada espacialmente com o Complexo Químico de Estarreja e é uma das amostras que apresentam uma percentagem baixa da fração <38 µm. Merece referência particular os teores associados à etapa F3 (associada a óxidos de Mn). Tendo em consideração os resultados da análise

de difração de RX, em que não foram identificados óxidos de Mn, estes valores podem ser imputados a valores residuais associados à etapa anterior (F2).

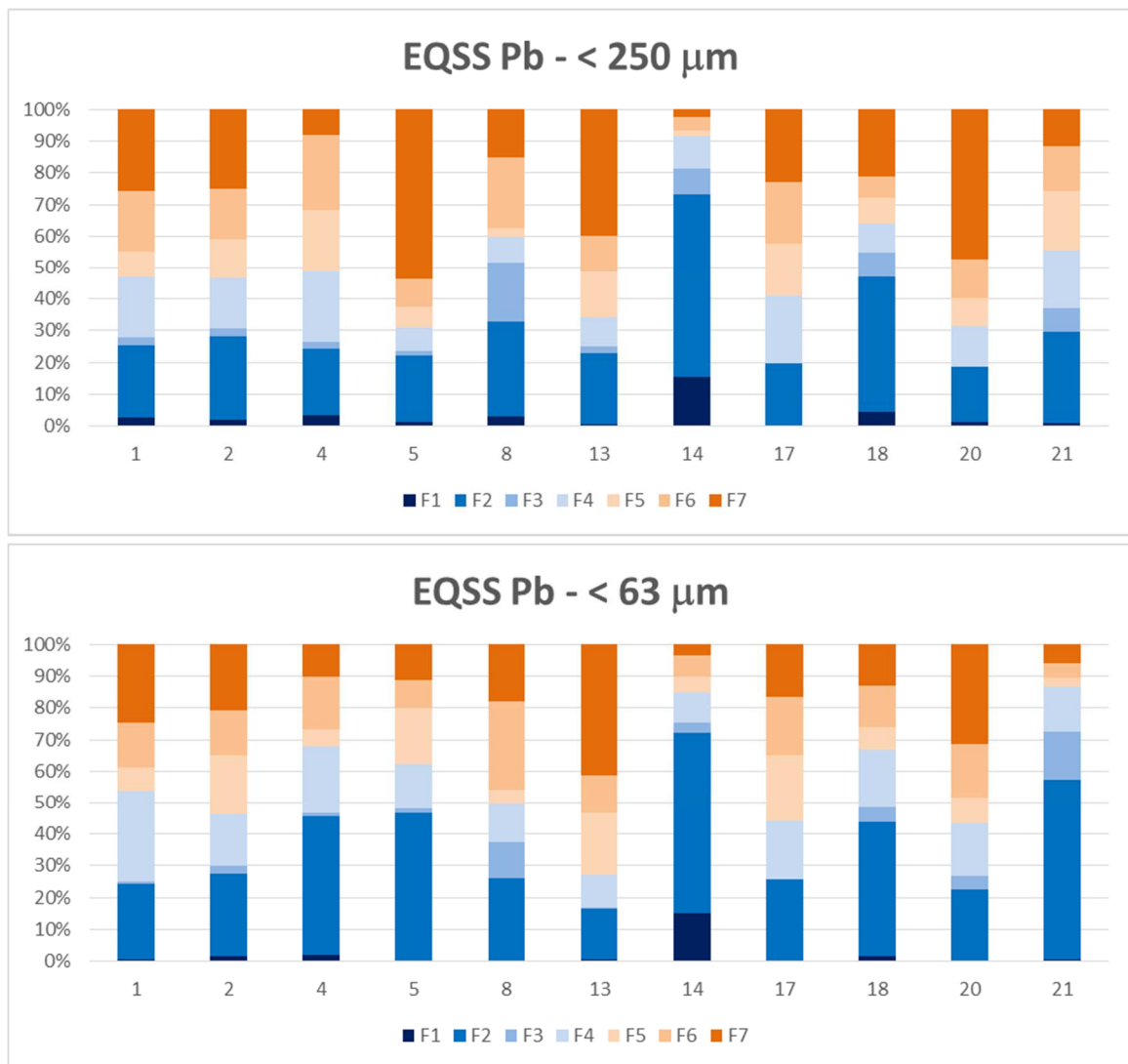


Figura 5.6 – Percentagem de extração do Pb nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial nas duas frações estudadas (<250 µm e < 63 µm): F1 – elementos ligados aos catiões de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 – elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo.

As amostras 5, 13 e 20 apresentam na fração <250 µm também valores significativos de percentagem de extração de Pb associado à etapa F7. Estas amostras correspondem a locais próximos das margens do rio Antuã onde no período de amostragem decorreram trabalhos de dragagem com deposição dos materiais nas margens e/ou transporte para outros locais. De referir que a montante do rio Antuã existem locais onde houve intensa atividade mineira (por exemplo a mina do Pintor). Isto explica a importância das percentagens associadas à etapa F7 mas também às duas etapas anteriores (F5 e F6).

A figura 5.7 apresenta os diagramas de extremos e quartis para a variável Pb e relativo às diferentes etapas de extração nas duas frações granulométricas em estudo.

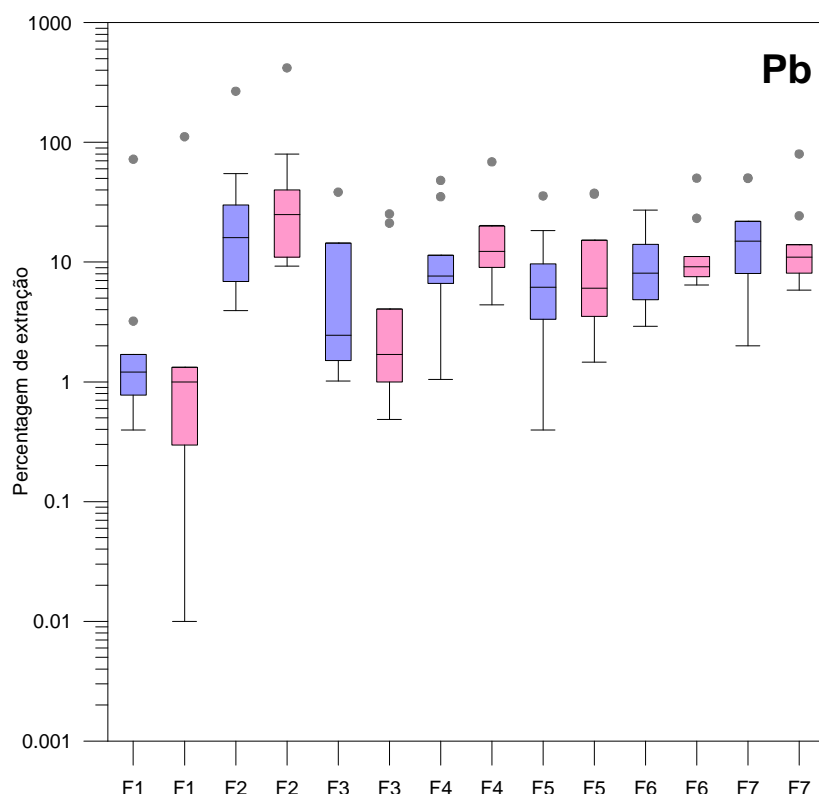


Figura 5.7 – Diagrama de extremos e quartis para a variável Pb tendo em consideração as diferentes etapas de extração nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).

Da análise da figura é claro que em termos médios as percentagens de extração para as etapas F1, F3 e F7 foram superiores na fração <250 µm enquanto para as etapas F2, F4, F5 e F6 foram observados na fração <63 µm. A menor variabilidade de valores foi observada na fração <63 µm exceto para a etapa F1.

O Quadro 5.3 apresenta os valores de correlações entre as concentrações extraídas em cada fase de extração e a respetiva concentração total nas duas frações analisadas.

Quadro 5.3 – Matriz de correlação entre as variáveis associadas às diferentes etapas de extração de Pb e as concentrações totais de Pb nas amostras de poeiras (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).

Pb	F1-Pb	F2-Pb	F3-Pb	F4-Pb	F5-Pb	F6-Pb	F7-Pb	Pb-total
F1-Pb	1,00	0,98	0,94	0,80	-0,05	0,44	-0,16	0,91
F2-Pb	0,99	1,00	0,98	0,88	0,11	0,57	-0,08	0,97
F3-Pb	0,74	0,82	1,00	0,93	0,25	0,66	-0,11	0,97
F4-Pb	0,96	0,98	0,80	1,00	0,54	0,88	-0,04	0,94
F5-Pb	0,63	0,63	0,34	0,71	1,00	0,86	0,33	0,34
F6-Pb	0,93	0,92	0,63	0,94	0,82	1,00	0,18	0,73
F7-Pb	0,11	0,11	-0,02	0,24	0,78	0,43	1,00	0,08
Pb-total	0,97	0,99	0,79	0,99	0,74	0,96	0,27	1,00

A negrito apresenta-se os pares de variáveis que estão significativamente correlacionados entre si ($p < 0.05$).

De acordo com a análise dos resultados do Quadro 5.3 verifica-se que, para a fração <250 μm , as quatro etapas de extração e consequentemente as fases suporte a elas associadas estão significativamente correlacionadas entre si. Considerando os elevados valores obtidos nas percentagens de extração associados às etapas F1 e F2 e visto que não foi observada a existência de uma correlação significativa com a calcite (Patinha et al. 2015) podemos depreender que o Pb não esteja associado a uma fase carbonatada mas provavelmente adsorvido nas argilas, matéria orgânica e óxidos de Fe e de Mn ou como catiões de troca (como também já foi reportado por Pickering (1986)).

A figura 5.8 mostra a distribuição do Zn pelas diferentes fases suporte das amostras estudadas e para as duas frações (<250 μm e <63 μm).

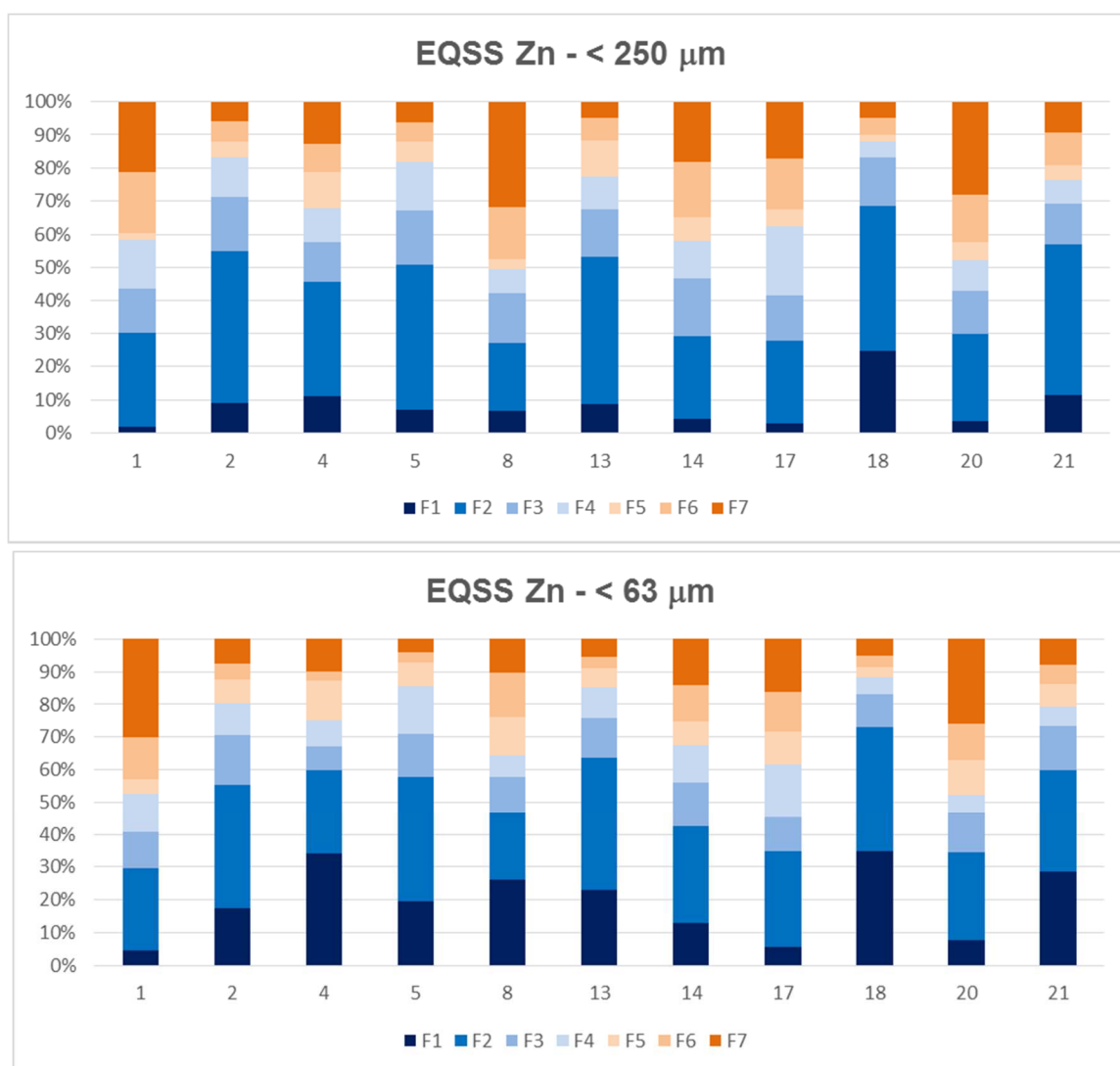


Figura 5.8 – Percentagem de extração do Zn nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial nas duas frações estudadas (<250 μm e < 63 μm): F1 – elementos ligados aos catiões de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 – elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo.

A análise dos resultados permite concluir que nas duas frações em estudo o Zn encontra-se associado maioritariamente às componentes facilmente extraíveis (correspondente à etapa F1 – catiões de troca e F2 – ácido solúvel) havendo uma repartição do restante pelas restantes etapas. De referir que metade das amostras representativas da fração <250 μm , com exceção das amostras 1, 8, 14, 17 e 20, apresentam valores de percentagem de extração da fase carbonatada superiores a 30% e que esses valores são superiores na fração <63 μm . De referir também que na mesma fração se observa que a percentagem de extração associada à primeira etapa (F1) aumenta significativamente na maioria das amostras

De acordo com a informação disponibilizada em Patinha et al. (2005 (a)) as concentrações de Zn associadas às fases suporte carbonatada, óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfos aumentam com a percentagem de calcite. De referir também que de acordo com os mesmos autores as concentrações de Zn associadas aos óxidos de Fe e às fases oxidáveis estão positivamente correlacionadas com as concentrações de P determinadas nas amostras. De referir também o fato das amostras 1, 8, 14, 17 e 20 (em ambas frações) apresentarem também uma percentagem significativa de extração associada ao resíduo silicatado. Estes valores associados aos valores observados na etapa anterior (F6) sugerem que este elemento esteja essencialmente associado a fontes de origem geogénica.

As amostras com percentagens significativas de extração de Pb nas etapas F1 e F2 são as que apresentam maiores % de calcite (Patinha et al., 2005(a)) e que estão podem estar associadas a fontes com origem antrópica. Vários estudos apontam para que as poeiras de áreas urbanas e industriais apresentem maiores concentrações de metais associadas aos catiões de troca e à componente carbonatada do que as amostras colhidas nas zonas mais periféricas. Os resultados obtidos estão de acordo com as observações efetuadas por Manno et al. (2006) que apontam para que as concentrações de Zn disponível são superiores às do Pb. A concentração de Zn poderá também estar associada ao desgaste dos pneus (hipótese que terá de ser testada em estudos posteriores)

A figura 5.9 apresenta os diagramas de extremos e quartis para a variável Zn e relativo às diferentes etapas de extração nas duas frações granulométricas em estudo. Da análise da figura constata-se que a fração <63 μm apresenta uma maior variabilidade nas percentagens de extração quando comparadas com a outra fração. Também se observa que na fração <63 μm as percentagens médias de extração em todas as etapas

são maiores que na fração <250 μm e que os valores maiores de extração foram registados nas primeiras 3 etapas da sequência da extração (F1+F2+F3).

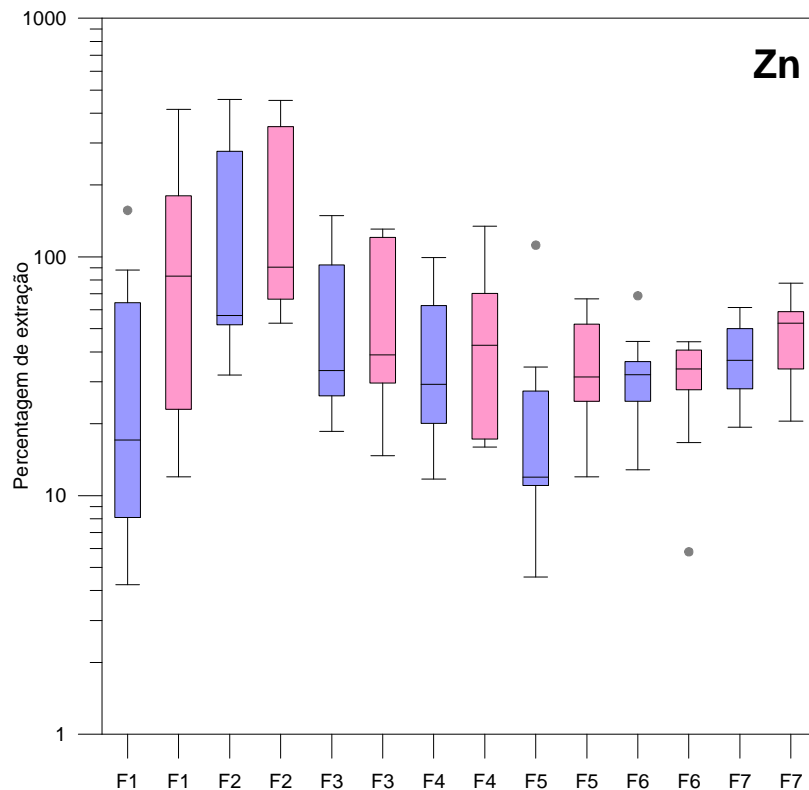


Figura 5.9 – Diagrama de extremos e quartis para a variável Zn tendo em consideração as diferentes etapas de extração nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 μm e a cor rosa – fração <63 μm).

O Quadro 5.4 apresenta os valores de correlações entre as concentrações extraídas em cada uma das fases de extração e a respetiva concentração total nas duas frações analisadas.

Quadro 5-4 – Matriz de correlação entre as variáveis associadas às diferentes etapas de extração de Zn e as concentrações totais de Pb nas amostras de poeiras (cor azul – fração <250 μm e a cor rosa – fração <63 μm).

Pb	F1-Zn	F2-Zn	F3-Zn	F4-Zn	F5-Zn	F6-Zn	F7-Zn	Zn-total
F1-Zn	1,00	0,77	0,74	0,40	0,39	0,40	-0,08	0,72
F2-Zn	0,90	1,00	0,99	0,86	0,82	0,76	0,12	0,99
F3-Zn	0,81	0,97	1,00	0,89	0,81	0,78	0,19	0,99
F4-Zn	0,54	0,81	0,87	1,00	0,81	0,78	0,20	0,88
F5-Zn	0,53	0,76	0,84	0,87	1,00	0,82	0,26	0,87
F6-Zn	0,28	0,34	0,37	0,25	0,26	1,00	0,53	0,84
F7-Zn	0,03	0,18	0,18	0,08	-0,03	0,58	1,00	0,24
Zn-total	0,91	0,99	0,96	0,76	0,75	0,40	0,21	1,00

A negrito apresenta-se os pares de variáveis que estão significativamente correlacionados entre si ($p < 0.05$).

De acordo com a análise dos resultados do Quadro 5.4 verifica-se que, para a fração <250 μm , as seis etapas de extração e consequentemente as fases suporte a elas associadas estão significativamente correlacionadas entre si (contrariamente ao

observado para o Pb, na fração <63 µm). No caso da fração <63 µm apenas se obteve coeficientes de correlação significativos para as primeiras cinco etapas mostrando que para esta fração os óxidos de ferro cristalinos desempenham um papel secundário.

De forma a averiguar qual o comportamento das amostras representativas das partículas geradas pelo tráfego (B1 amostra de poeiras de travões recolhidas nas jantes de automóveis de cilindrada baixa a média e com idade superior a 10 anos, B2 amostra de poeiras de travões de automóveis de cilindrada média a alta e com idade inferior a 10 anos e P1 amostra de tinta de marcação de pavimentos recolhida em diferentes pontos da estrada N109) submeteu-se as mesmas a idêntico procedimento de extração química seletiva sequencial. A figura 5.10 mostra a distribuição do Pb pelas diferentes fases suporte das amostras estudadas e para as duas frações em estudo.

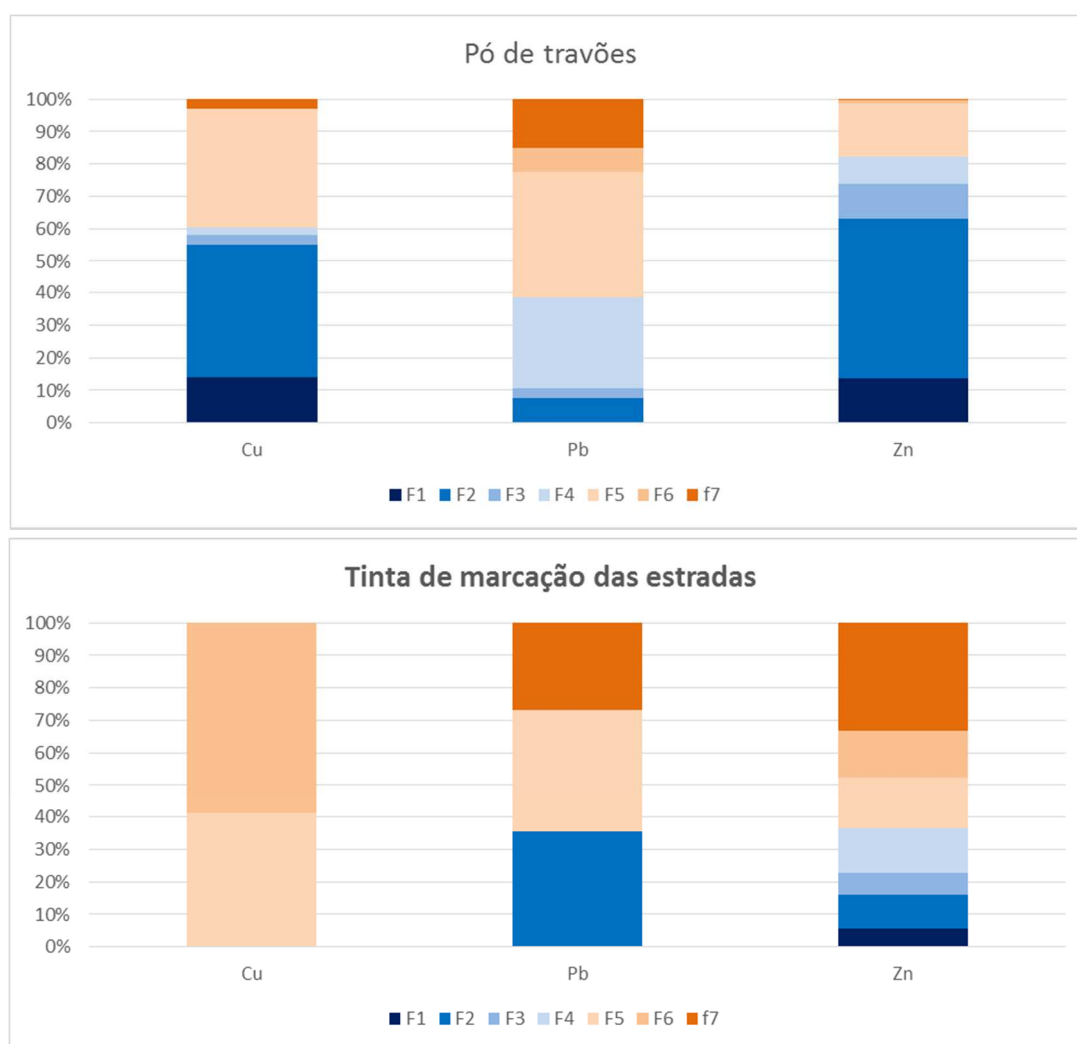


Figura 5.10 – Percentagem de extração do Cu, Pb e Zn nas diferentes fases da extração química seletiva sequencial: F1 – elementos ligados aos cátions de troca; F2 – elementos ligados aos carbonatos; F3 – elementos ligados óxidos de manganês; F4 – elementos ligados óxidos de ferro amorfos; F5 – elementos ligados matéria orgânica, sulfuretos; F6 – elementos ligados óxidos de ferro cristalinos; F7- elementos associados ao resíduo. Os resultados referem-se a uma amostra B2 (amostra de poeiras de travões) e amostra P1 (tinta de marcação de pavimentos recolhida em diferentes pontos da estrada N109).

Da análise da figura 5.10 podemos constatar que as fases suporte do Cu e Zn mais importantes na amostra representativa das poeiras de travões são os catiões de troca e a ácido solúvel com 55 e 60 % de extração, respetivamente. No caso do Pb é a etapa F4 e F5 as que apresentam as maiores percentagens de extração (óxidos de ferro amorfos e matéria orgânica e sulfuretos). De referir que os materiais utilizados no fabrico das pastilhas dos travões inclui sulfuretos, sílica (abrasivo), silicatos e sulfatos de bário nos revestimentos e outras partículas metálicas e de fibras de carbono e lubrificantes (por exemplo grafite) que justificam os resultados obtidos.

No caso da amostra de tinta de marcação de pavimentos recolhida na estrada N109, verifica-se um comportamento diferente da amostra de poeiras de travões. No caso do Cu constata-se que há uma dominância das etapas F5 e F6 (com as fases suporte dominantes a matéria orgânica e sulfuretos) enquanto para o Pb as fases suporte são os carbonatos e catiões de troca, matéria orgânica e sulfuretos e ainda ao resíduo. O Zn mostra uma distribuição por todas as etapas da sequência havendo uma ligeira dominância das últimas três etapas da sequência (matéria orgânica e sulfuretos, óxidos de Fe cristalinos e resíduo). A tinta contém teores elevados de Ca e de Sr o que pode justificar a importância da componente carbonatada. No fabrico das tintas de marcação dos pavimentos e estradas são utilizados pigmentos (TiO_2 e PbCrO_4 para obtenção das cores branca e amarelo, respetivamente - Adachi and Tainosho 2004; Pant and Harrison 2013), como carga (BaSO_4) e ainda como secantes (sais inorgânicos de Co) que justifica a importância dos óxidos e do resíduo para o Pb e Zn.

5.2 BIOACESSIBILIDADE DO Cu, Pb E Zn EM AMOSTRAS DE POEIRAS

A bioacessibilidade dos metais em poeiras urbanas pode ser afetada por muitos fatores tais como o tamanho das partículas, as suas propriedades físicas, a composição química e a interação entre os diferentes metais presentes.

A figura 5.11 apresenta os diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Cu nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Cu-G) e os valores da fração bioacessível (BfCu) nas duas frações estudadas.

Da análise da figura podemos constatar que as concentrações médias de Cu são mais elevadas na fração mais fina (fração $<63 \mu\text{m}$: 114 mg kg^{-1} enquanto na fração $<250 \mu\text{m}$: 77 mg kg^{-1}).

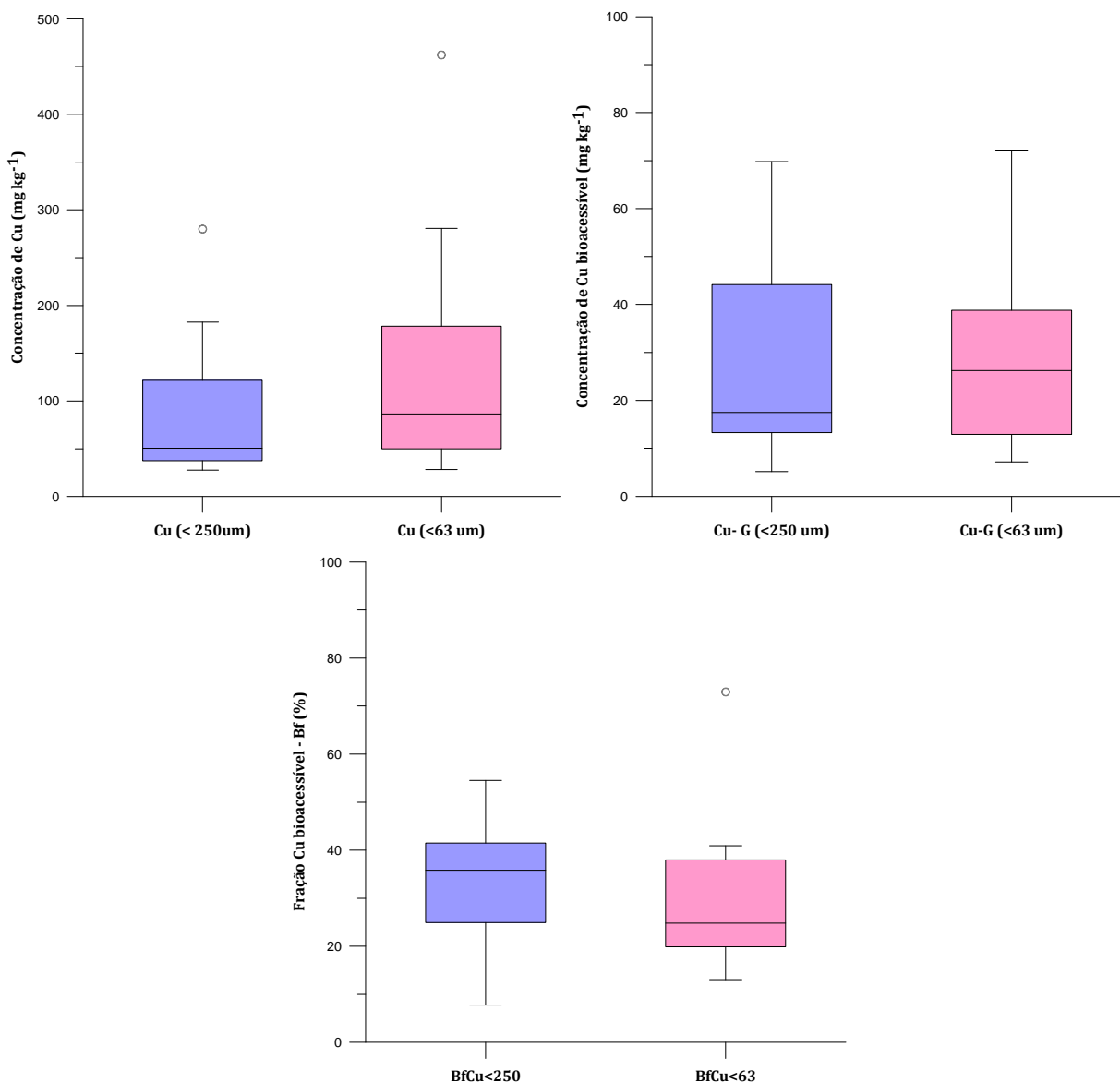


Figura 5.11 - Diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Cu nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Cu-G) e os valores da fração bioacessível de Cu (Bf) nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 μm e a cor rosa – fração <63 μm)

As concentrações de Cu bioacessível variaram entre 7.2-72 mg kg⁻¹ na fração <63 μm enquanto na fração <250 μm os valores variaram entre 5.2-69.8. A fração bioacessível (Bf) variou entre 13.1% e 72% para a fração <63 μm e 13.8% e 45.9% para a fração <250 μm . Estes valores correspondem em termos de valores médios percentuais a um valor de 35.7% para a fração <250 μm e de 30.1% para a fração <63 μm .

A figura 5.12 apresenta a comparação da % da fração bioacessível relativamente às concentrações totais de Cu nas amostras de poeiras urbanas analisadas para as duas frações em estudo.

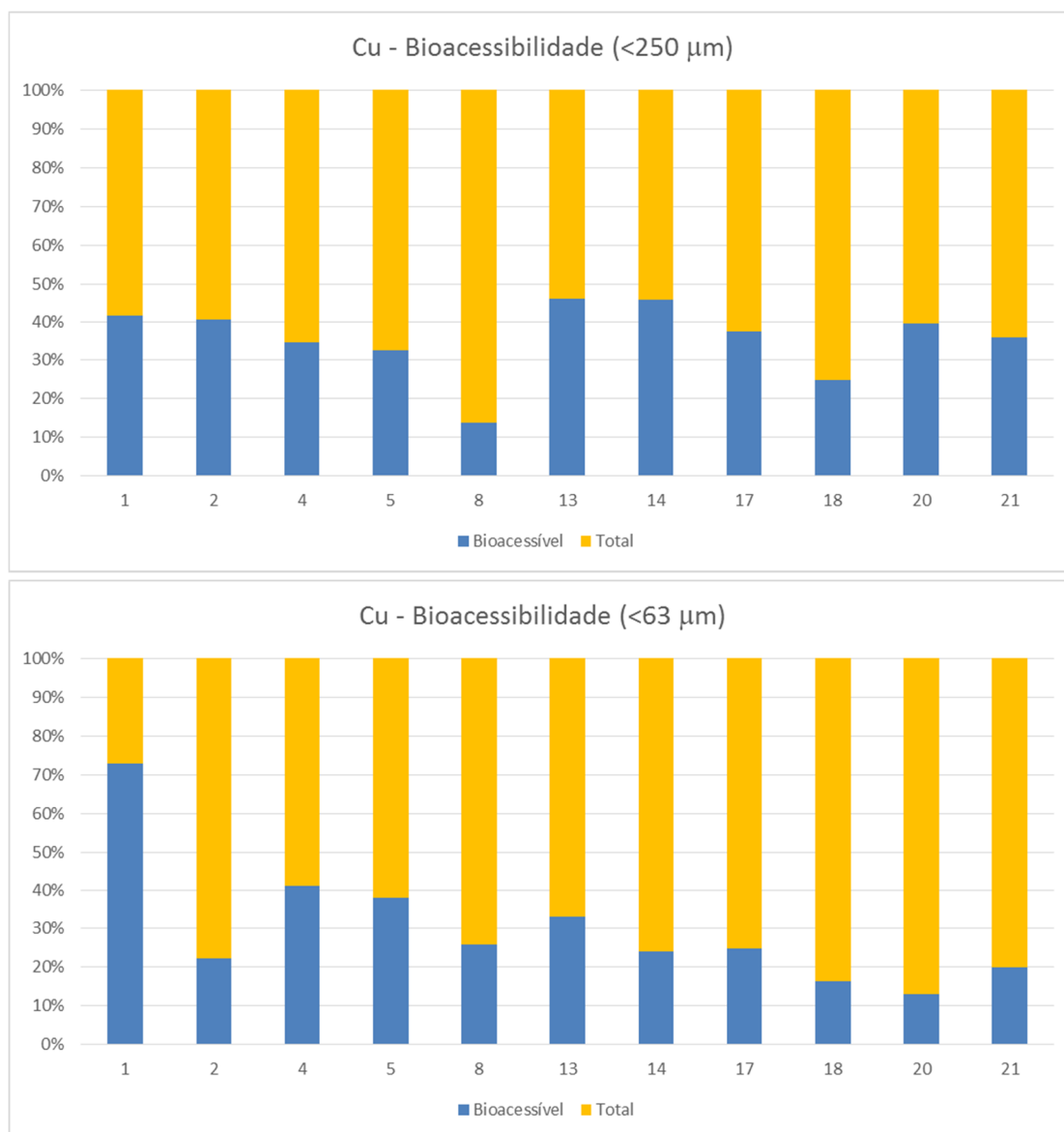


Figura 5.12 – Valores percentuais da fração bioacessível de Cu (BfCu) nas amostras selecionadas para as frações em estudo.

Da análise da figura 5.12 constata-se que as amostras 1, 2, 13, 14 e 20 são as que apresentam valores de Bf superiores a 40% para a fração <250 µm. A grande maioria das amostras (1, 2, 13 e 20) posiciona-se nas proximidades do rio Antuã (na zona onde foi construído uma nova zona de lazer recorrendo aos materiais dragados do rio Antuã). De registar também o aumento assinalável do valor de Bf na amostra 1 (Bf > 70%). Da comparação dos resultados é claro que os valores de Bf são superiores na fração <250 µm quando comparados com os registados na fração <63 µm. De referir também que as amostras que apresentaram maiores % de extração nas primeiras etapas (solúvel + catiões de troca + fases carbonatadas), as amostras 2, 5, 18 e 21, são as que apresentam valores mais baixos de Bf.

A figura 5.13 apresenta os diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Pb nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Pb-G) e os valores da fração bioacessível (BfPb) nas duas frações estudadas. Da análise da figura podemos constatar que as concentrações de Pb são ligeiramente mais elevadas na fração fina. Os valores médios obtidos para as concentrações deste elemento nas duas frações estudadas são de 157 mg kg⁻¹ para a fração <63 µm e de 123 mg kg⁻¹ para a fração <250 µm.

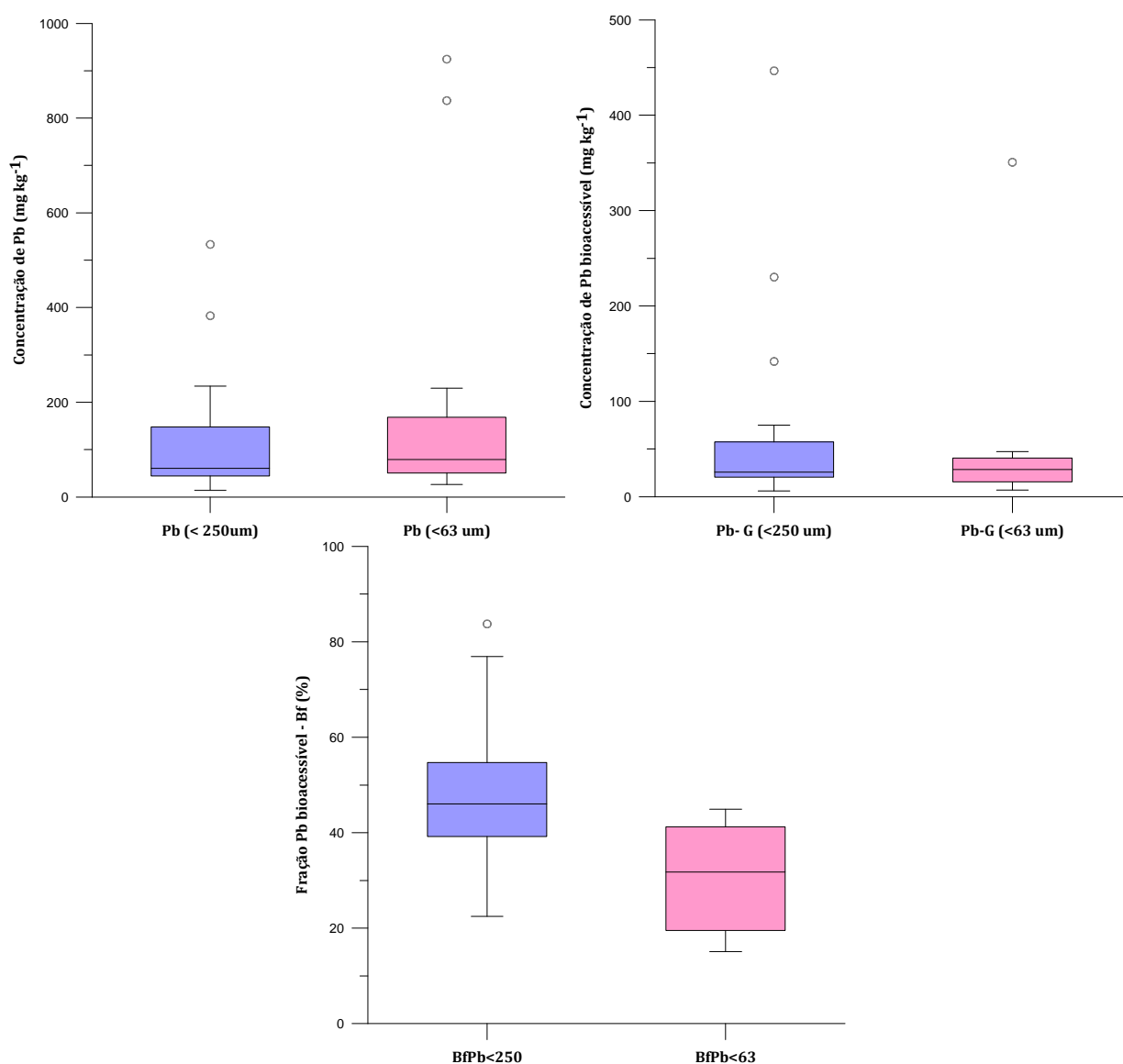


Figura 5.13 - Diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Pb nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Cu-G) e os valores da fração bioacessível de Pb (Bf) nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 µm e a cor rosa – fração <63 µm).

As concentrações bioacessíveis de Pb na fração <63 µm variaram entre 7.1-350.7 mg kg⁻¹ enquanto na fração <250 µm variou entre 5.9-446.6 mg kg⁻¹. Da análise da figura 5.13 constata-se que as concentrações mais elevadas de Pb bioacessível foram

observadas na fração <250µm apesar dos valores da média nas duas frações serem similares. O valor de Bf observado na fração <250 µm é superior à observada na fração <63 µm. Os valores de Bf variaram entre 15.1 e 44.9% para a fração <63 µm e entre 22.5 e 83,8 para a fração <250 µm.

A figura 5.14 apresenta a comparação da percentagem da fração bioacessível relativamente às concentrações totais de Pb nas amostras de poeiras urbanas analisadas para as duas frações em estudo.

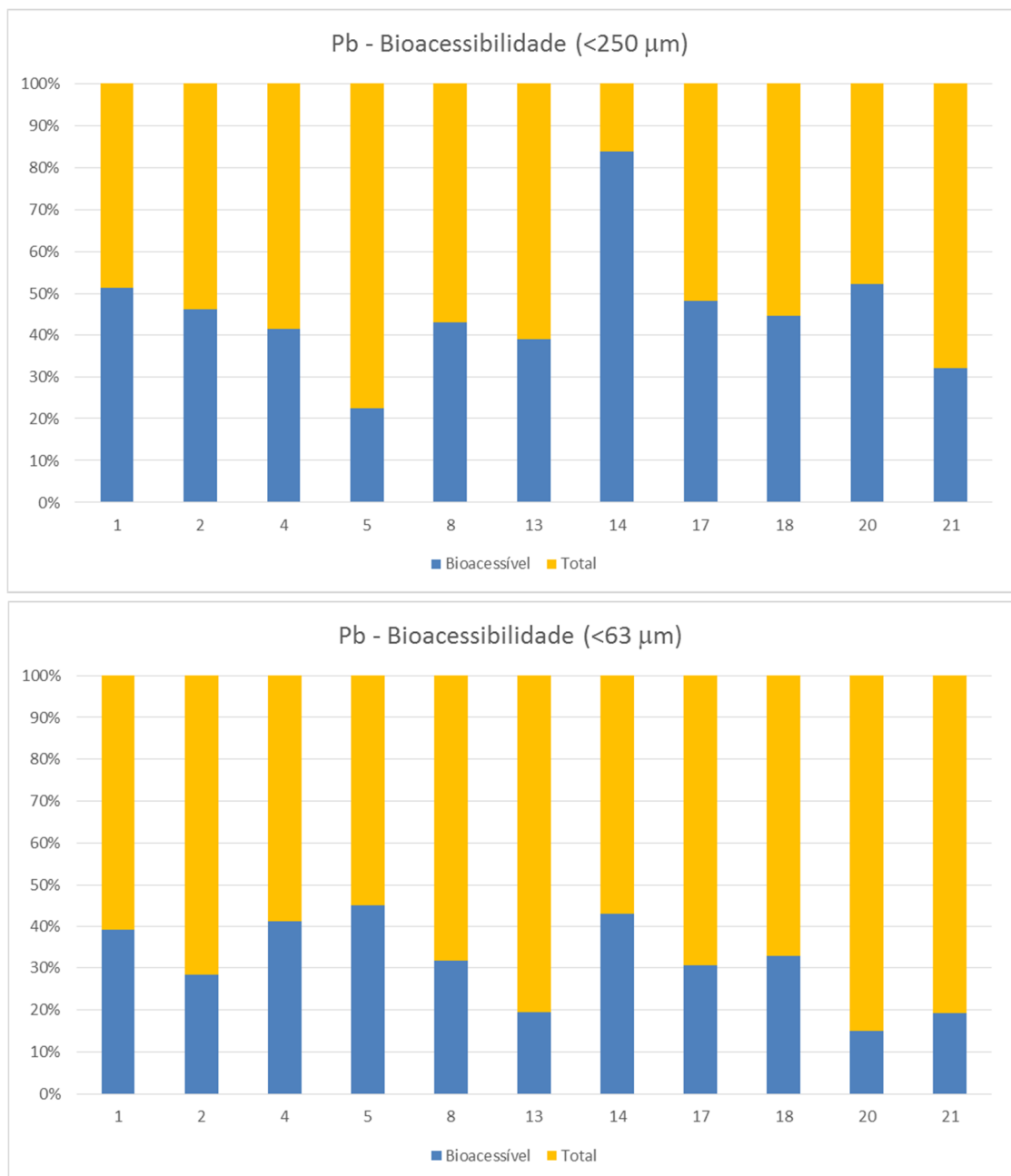


Figura 5.14 – Valores percentuais da fração bioacessível de Pb (BfPb) nas amostras selecionadas para as frações em estudo.

Da análise da figura constatamos que todas as amostras da fração <250 μm apresentam valores de Bf superiores a 40% (com exceção das amostras 5, 13 e 21). De salientar o valor muito elevado de Bf na amostra 14. À semelhança do observado para o Cu também no caso do Pb se constata que os valores de Bf são mais baixos na fração <63 μm .

A figura 5.15 apresenta os diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Zn nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Zn-G) e os valores da fração bioaccessível (BfZn) nas duas frações estudadas.

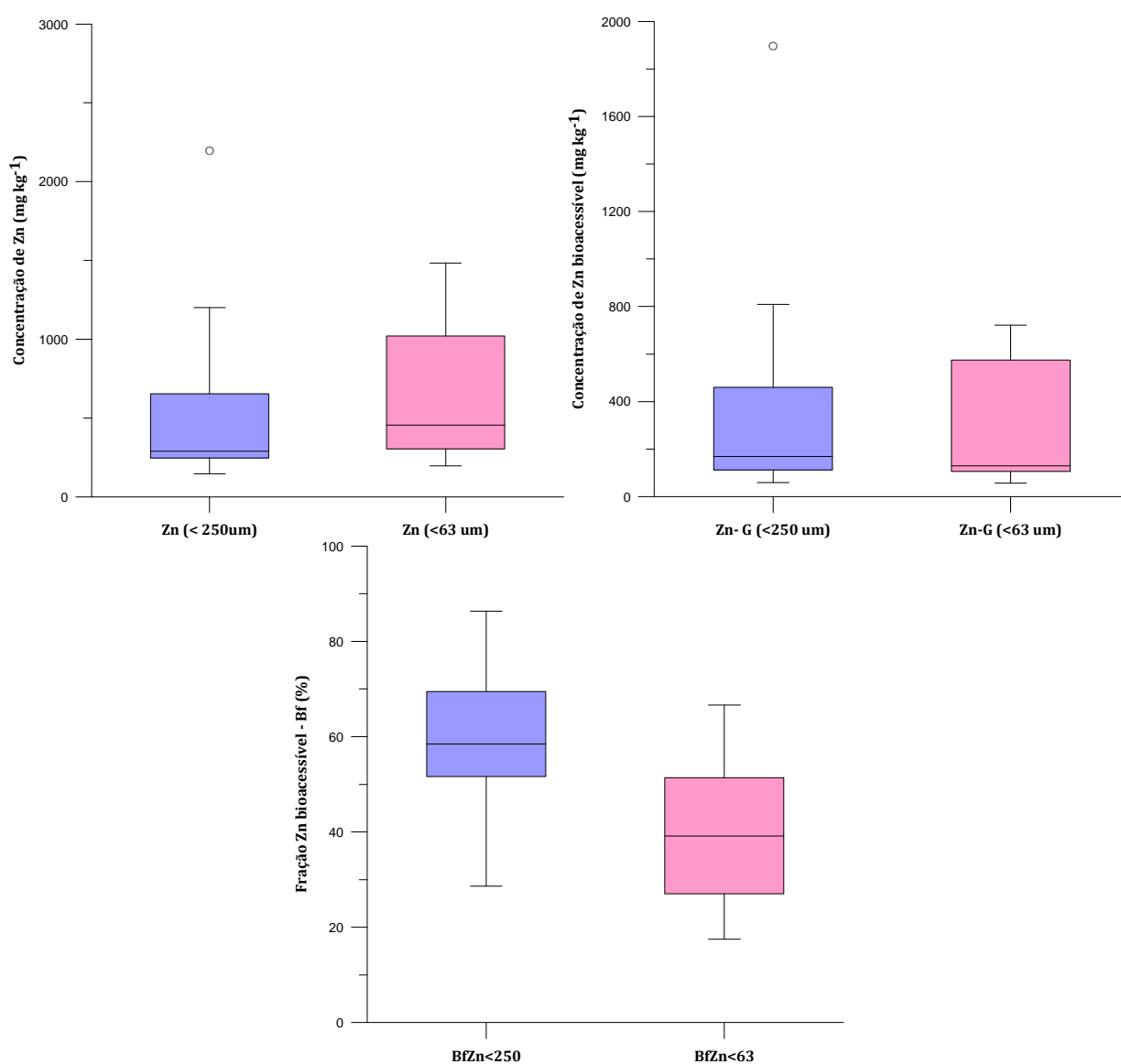


Figura 5.15 - Diagramas de extremos e quartis dos valores das concentrações totais de Zn nas amostras, das concentrações obtidas na solução gástrica (Zn-G) e os valores da fração bioaccessível de Zn (Bf) nas duas frações estudadas (cor azul – fração <250 μm e a cor rosa – fração <63 μm).

Da análise da figura podemos constatar que as concentrações de Zn são consideravelmente mais elevadas na fração fina. Os valores médios obtidos para as concentrações deste elemento nas duas frações estudadas são de 627.1 mg kg⁻¹ para a

fração <63 μm e de 436.2 mg kg^{-1} para a fração <250 μm . As concentrações bioacessíveis de Zn na fração <63 μm variaram entre 57 e 721.8 mg kg^{-1} enquanto na fração <250 μm variaram entre 59.1 e 809.2 mg kg^{-1} . À semelhança do Pb também se observa que as concentrações de Zn bioacessível são superiores na fração <250 μm constatando-se que os valores médios obtidos para as duas frações são semelhantes. A fração bioacessível (Bf) para a fração <250 μm é superior à da fração <63 μm .

A figura 5.16 apresenta a comparação da % da fração bioacessível relativamente às concentrações totais de Zn nas amostras de poeiras urbanas analisadas.

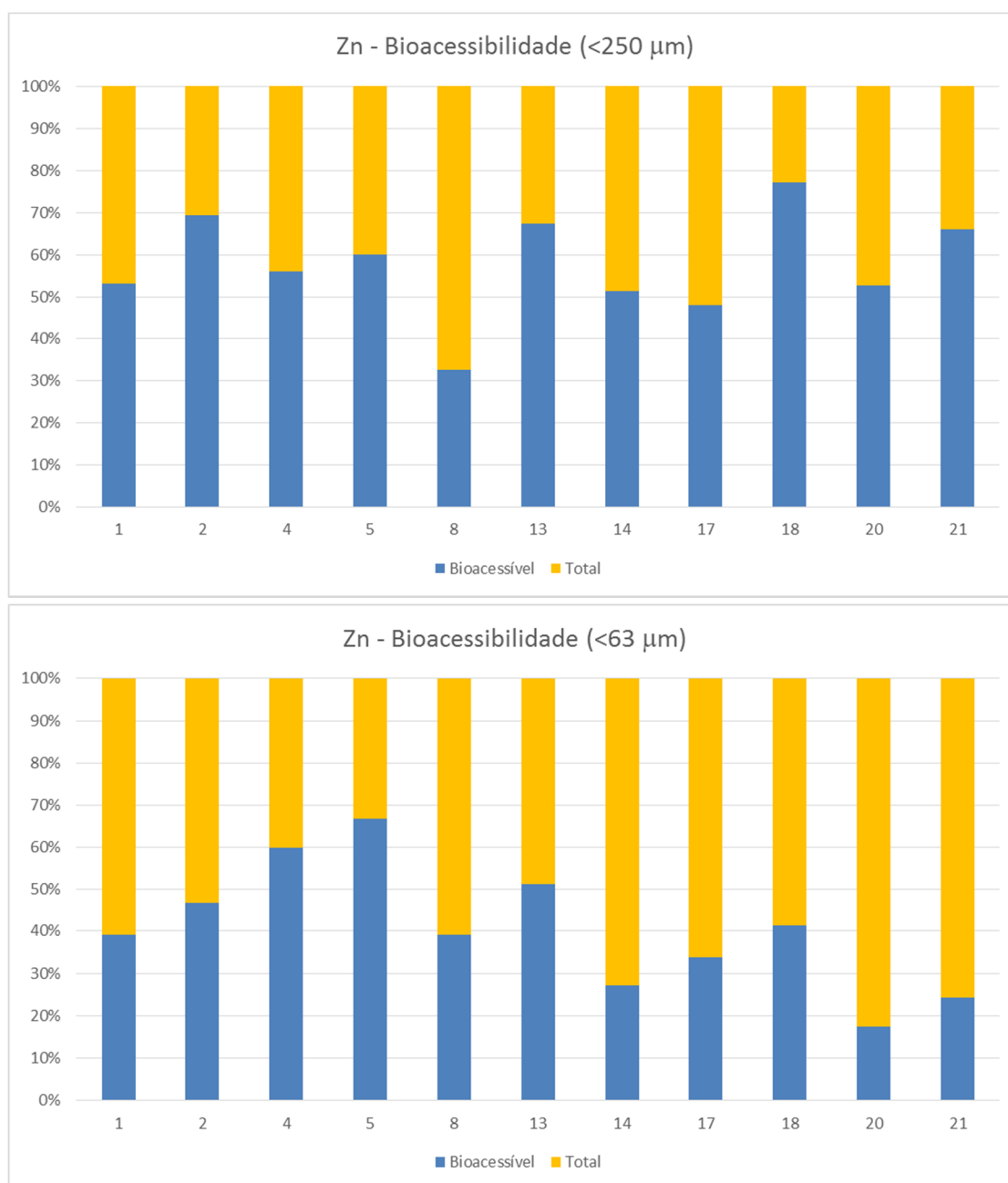


Figura 5.16 – Valores percentuais da fração bioacessível de Zn (BfZn) nas amostras selecionadas para as frações em estudo.

Da análise da figura 5.16 verifica-se que no caso do Zn as amostras apresentam valores da fração bioacessível superiores a 40% com exceção das amostras 1, 8, 14, 17, 20 e 21. De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de extração química seletiva sequencial nestas amostras o Zn está também associado à fase residual (componente silicatada) podendo explicar os resultados obtidos para os valores de Bf.

5.3 BIOACESSIBILIDADE DO Cu, Pb E Zn EM PARTÍCULAS GERADAS PELO TRÁFEGO

De modo a comparar os resultados obtidos na avaliação da bioacessibilidade de Cu, Pb e Zn nas poeiras urbanas procedeu-se a ensaio idêntico nas amostras representativas das partículas geradas pelo tráfego. Os resultados são apresentados na figura 5.17.

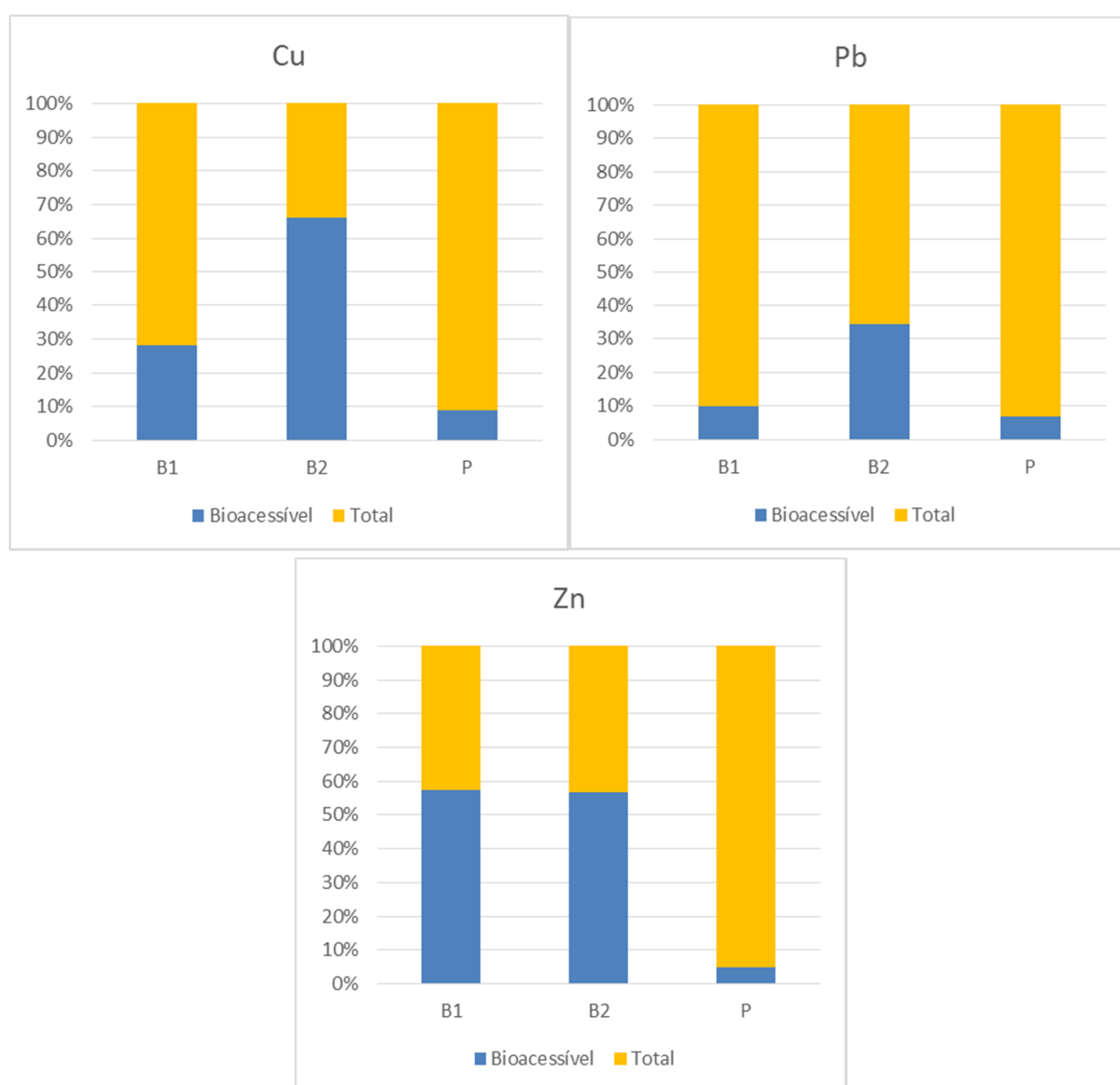


Figura 5.17– Valores percentuais da fração bioacessível de Cu (BfCu), Pb (BfPb) e Zn (BfZn) nas amostras representativas das partículas geradas pelo tráfego (travão – B1 e B2 e tinta de marcação de estradas e pavimentos - P).

Da análise da figura 5.17 constata-se que a amostra representativa da tinta de marcação de estradas e pavimentos apresenta baixos valores de fração disponível para os três elementos em estudo. Os resultados das amostra representativa das poeiras de travões (B1 e B2) indica que a diferença composicional das amostras B1 e B2 afeta os valores da fração bioacessível do Cu e do Pb já que para o elemento Zn os valores são muito semelhantes.

6 CONCLUSÕES

O intuito deste estudo passou pela aprendizagem da metodologia a adotar num estudo de Geoquímica Ambiental englobando várias etapas como a amostragem, a análise de laboratório e a interpretação de resultados.

O tema escolhido para este estudo “Distribuição dos metais nas poeiras colhidas em Estarreja: contribuição para o estudo da mobilidade e potencial impacto dos metais no ambiente” incide particularmente sobre poeiras urbanas. Estas são constituídas por uma mistura de partículas de diferentes origens tais como solo, tráfego, emissões industriais, deposição atmosférica etc. Compreender a origem destas poeiras é fundamental para a compreensão do comportamento dos elementos potencialmente tóxicos e para a avaliação da sua disponibilidade e bioacessibilidade.

O estudo teve como objetivo principal avaliar a disponibilidade de poeiras e de partículas geradas pelo tráfego na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja tendo em consideração que esta área tem uma forte atividade industrial e que é uma zona atravessada por importantes vias com intenso tráfego existindo a possibilidade da população ser afetada a longo prazo.

Para a caracterização geoquímica desta área foram colhidas, um total de 21 amostras de poeiras assim como 3 amostras de material gerado pelo tráfego (duas amostras representativas de poeiras associadas ao desgaste dos travões e uma amostra representativa das poeiras de desgaste das marcações das marcas rodoviárias). As amostras foram analisadas quimicamente por ICP-MS e mineralogicamente por DRX e SEM-EDS. Os dados obtidos foram tratados por métodos estatísticos univariado, bivariado e multivariado.

A composição destas poeiras mostra uma variação espacial dificultando a sua classificação inequívoca como de origem geogénica ou de outras origens de cariz antrópico. Apesar da complexidade composicional os resultados apontam para a existência de uma contribuição clara das partículas geradas pelo tráfego na sua composição e muito em particular das poeiras associadas ao desgaste dos travões (com ênfase para os elementos Fe, Cu, Zn, Mn, Ba, Cu, Ni). Por exemplo, a associação Fe-Cu-Sb pode indiciar a influência de resíduos de travões, a associação entre o Ca-Cu-Sb pode estar ligada ao elevado enriquecimento em Ca devido aos tratamentos para regularização de pH com Ca(OH)_2 associadas ao Complexo Químico de Estarreja, a

associação entre o Ba-Cr-Sr-Zn pode indicar a presença de várias fontes diversas (ex.: travões, pneus, tintas de marcação de pavimentos e estradas).

A EQSS para os resíduos de travões mostrou que tanto o Cu como o Zn estão associados catiões de troca e carbonatos (acetato de amónio a pH 7 e a pH 4,5). Contudo, os valores da Bf são consideravelmente baixos (25% para o Cu e 40% para o Zn) mostrando que os fluídos gástricos (saliva sintética e fluídos estomacais – pH~1.2) não apresentam a mesma capacidade para a dissolução deste tipo de materiais.

Os resultados dos ensaios de bioacessibilidade permitiram concluir também que o tamanho das partículas é um dos mais importantes fatores que afeta a bioacessibilidade. As partículas finas são facilmente ressuspensas e assim têm uma grande contribuição para a atmosfera tornando-se fáceis de ingerir. Este facto, em associação com maiores valores de Bf encontrados para estas partículas, particularmente dos elementos potencialmente perigosos (ex. Cu) pode representar um fator de risco para as populações residentes em locais com grande volume de tráfego.

O risco e os efeitos tóxicos para a população resultam, em grande parte, do tempo que cada um está exposto aos elementos potencialmente perigosos. A exposição a poeiras urbanas não deve ser menosprezada. O caso de Estarreja não representa um caso agudo para a população, no entanto, algumas cidades com grande tráfego e com condições que favorecem o transporte das poeiras podem ficar em risco. A presença de partículas antropogénicas de pequeno tamanho com grandes teores de metais e elevados valores de Bf precisam de ser monitorizados para minimizar a potencial exposição do ser humano a metais que “inundam” os nossos ambientes urbanos.

No âmbito deste trabalho foi publicado o artigo “C. Patinha, N. Durães, P. Sousa, A.C. Dias, A.P. Reis, Y. Noack, E. Ferreira da Silva. *Assessment of the influence of traffic-related particles in urban dust using sequential selective extraction and oral bioaccessibility tests. Environ Geochem Health* (2015), 37: 707–724. DOI 10.1007/s10653-015-9713-0” que apresenta os aspectos mais relevantes deste estudo

7 BIBLIOGRAFIA

ACME (2014) *Acme Labs Schedule of Services and Fees*.

ADACHI, K., Tainosho, Y. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International* 30: 1009–1017.

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE.

AKHTER M.S., Madany I.M. (1993). Heavy metals in street and house dust in Bahrain. *Water, Air and Soil Pollution*; 66:111–9.

ALLOWAY, B. J., (1995). The origin of heavy metals in soils. In: Heavy metals in soils. 2nd Ed. *Blackie Academic & Professional*, Glasgow, UK.

ALMEIDA, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R., Gomes, A.J. (2000). Sistemas aquíferos de Portugal Continental. *Instituto da água e Centro de Geologia*.

AMARAL, J. (2011). Bioacessibilidade de compostos perigosos de street dusts da cidade de Estarreja, para avaliar o risco de exposição para a saúde humana. *Relatório final correspondente à Unidade Curricular de Projecto. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro*.

ARAÚJO, R.R. (2014). Clima e vulnerabilidade socio espacial: uma avaliação dos fatores de risco na saúde da população urbana do município de São Luís (MA). *Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geografia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista*; 287 pp..

AZEVEDO, M.C.C. (1999). Contribuição para a caracterização ambiental da área envolvente do Complexo Químico de Estarreja. *Tese de Mestrado em Geoquímica. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro*.

BARBIN, W.W., Rodgers, M.B. (1994). The science of rubber compounding. In: Mark, J.E., Erman, B., Eirich, F.R. (Eds.), *Science and Technology of Rubber, second ed. Academic Press*, San Diego, 419–469.

BARRADAS, J.M. (1992). Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solo, sedimentos de vala e águas subterrâneas. Contribuição para a Caracterização ambiental da zona envolvente ao Complexo de Estarreja. *Tese de Doutoramento da Universidade de Aveiro*, 203 pp.

BASTOS, P.A.P. (2010). A transformação de um território /zona de conflito e as inerentes preocupações ambientais, de qualidade de vida e sustentabilidade: O caso da Cidade de Estarreja. *Universidade de Coimbra*.

BATISTA A., Silva E.F., Azevedo M., Sousa A. & Fonseca E.C. (2002). Soil data analysis from central Portugal by Principal Component Analysis and geostatistical techniques. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 2: 15-25.

BORGES, S.F. (1980). Elementos de Cristalografia (2. Ed.). *Lisboa: Gulbenkian*, 625.

BRANCO, C.M.M.O.C. (2007). Estudo da contaminação do aquífero superior na região de Estarreja. *Tese de Mestrado. Universidade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra*. 192.

BRINDLEY G.W. & Brown G. (1980). Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. *Mineralogical Society, 41 Queen's Gate, London SW7 5HR*, 495.

CACHADA, A.; Rodrigues, S.M.; Pereira, E.; Ferreira da Silva, E. e Duarte, A.C. (2007). The origin and distribution of potentially toxic metals in soils from the town of Estarreja, Portugal. In: *VI Congresso Ibérico de Geoquímica, XV Semana de Geoquímica*, Vila Real, Portugal: 301-304

CACHADA, A.F.O (2007). Geochemistry and Environmental Quality of Urban Soils. *Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro*.

- CAMATINI M., Crosta G.F., Corbetta G.M., Ambrosio S., Giuliani G.P. (2000). Fractal shape analysis of tire debris particles and applications. *Materials Research Society Fall Meeting 2000 Abstracts*. Warrendale, 683.
- CARDINA J.A. (1974). Particle size determination of tire tread rubber in atmospheric dusts. *Rubber Chem Technol*, 47:1005–10.
- CARDOSO FONSECA, E. (1982). Emploi de l'extraction chimique sélective séquentielle et détermination des phases-support du Zn et du Cu en milieux silico-alumineux lors de l'altération supèrgène du prospect de Sanguinheiro (SE Aveiro, Portugal). *Comunicações Serviços Geológicos Portugal*, 68(2): 267–283.
- CARRIÇO, M.C.A. (1999). Aplicação de métodos geomatemáticos no tratamento de dados geoquímicos de sedimentos de linhas de água na zona compreendida entre Moimenta da Beira e Armamar. *Tese de Mestrado*, Universidade de Aveiro.
- CHARLESWORTH, S.M., De Miguel, E., & Ordóñez, A. (2011). A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 33(2): 103–123.
- CHOATE, L.M., Ranville, J.F., Bunge, A.L., & Macalady, D.L. (2006). Dermal adhered soil: 1. Amount and particle-size distribution. *Integrated Environmental Assessment Management*, 2: 375–384.
- CONDESSO DE MELO, M.T., Cabano, G. & Marques da Silva, M.A. (2002). Evolução hidrogeoquímica do Sistema Multiaquífero Quaternário de Aveiro. *Proceedings do 6º Congresso da Água*, Porto (Portugal), 18-22.
- CONG, Z., Kang, S., Dong, S., & Zhang, Y. (2009). Individual particle analysis of atmospheric aerosols at Nam Co, Tibetan Plateau. *Aerosol and Air Quality Research*, 9: 323–331.
- COSTA, C. & Jesus-Rydin, C. (2001). Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja – Portugal. *Engineering Geology*, 60: 39–47.
- COUNCELL, Terry B., Duckenfield, Kea U., Landa, E.R., Callender, E. (2004). Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment. *Environmental Science Technology*, 38: 4206-4214
- CROSTA, G.F., Camatini, M., Zomer, S., Holler, S., Sung, C. (2001). Optical scattering (TAOS) by tire debris particles: preliminary results. *Opt Express*, 8:302– 7.
- CULLITY, B.D. (1978). Elements of X-ray Diffraction (2nd Ed.). *Addison-Wesley*, 531.
- DAVIES J.C. (1986). Statistics and data analysis in geology (2nd Ed.). *John Wiley & Sons Inc., New York*.
- DENYS, S., Caboche, J., Tack, K., & Delalain, P. (2007). Bioaccessibility of lead in high carbonate soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42: 1331–1339.
- DENYS, S., Caboche, J., Tack, K., Rychen, G., Wragg, J., Cave, M., et al. (2012). In Vivo validation of the unified barge method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils. *Environmental Science and Technology*, 46: 6252–6260.
- DONGARRA, G., Manno, E., & Varrica, D. (2009). Possible markers of traffic-related emissions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 154: 117–125.
- DONI, M.V. (2004). Análise de *clusters*: métodos hierárquicos e de particionamento. *Tese para obtenção do grau de Bacharel na Universidade Presbiteriana Mackenzie*, São Paulo, 93.
- EPA, U. S. (2000). Short Sheet: TRW recommendations for sampling and analysis of soil at lead (Zn) sites. *OSWER*, 9285: 7–38.
- FABRIS, J.D. et al. (2009). Métodos físicos de analyses em mineralogia do solo. Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Eds) *Química e mineralogia do solo*. Viçosa, MG: SBCS, V.1. cap. 10: 611-695.

- FERREIRA, M.M.S.I. (1993). Mercúrio em solos da área do complexo químico de Estarreja. *Tese de Mestrado em Geoquímica. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.*
- FERREIRA, M.M.S.I. (2004). Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade. *Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.*
- FERREIRA-BAPTISTA, L., & De Miguel, E. (2005). Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmospheric Environment*, 39: 4501–4512.
- FILGUEIRAS, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal Environment Monitoring*, 4: 823-857.
- FLETCHER, W.K. (1981). Analytical methods in geochemical prospecting. *Handbook of Exploration Geochemistry, Elsevier*, 1:255.
- FONSECA, E.C., & Martin, H. (1986). The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples, application in geochemical exploration (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 26(3): 231–248.
- GARG, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C., & Parr, G.A. (2000). Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science and Technology*, 34: 4463–4469.
- GATEHOUSE, S., Russel, D. W., Van Moort, J. C. (1977). Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 8: 483-494.
- GBEFA, B.K., Entwistle, J.A., Dean, J.R. (2011). Oral bioaccessibility of metals in an urban catchment, Newcastle upon Tyne. *Environmental Geochemical Health*, 33: 167-181.
- GIETL, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., & Harrison, R.M. (2010). Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmospheric Environment*, 44(2): 141–146.
- GRIGORATOS, T. e Martini, G. (2014). Brake wear particle emissions: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4):2491-2504.
- GUALTIERI, M.; Andrioletti, M.; Vismara, C.; Milani, M.; Camatini, M. (2005). Toxicity of tire debris leachates. *Environment International*, 31: 723– 730.
- HOFFMAN, S.J. & Fletcher, W.K. (1981). Organic matter scavenging of copper, zine, molybdenum, iron and manganese, estimated by a sodium hypochlorite extraction, pH 9.5. *Journal of Geochemical Exploration*, 15 (1/3): 549-562.
- I.N.E. (2001 e 2011) – Censos 2001 e resultados preliminares dos censos 2011. *Instituto Nacional de Estatística.*
- INÁCIO, M.M. (1993). Mercúrio em solos da área do Complexo Químico de Estarreja. *Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro*, 139.
- INÁCIO, M.M., Pereira, V., & Pinto, M. S. (1998). Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source Estarreja, Portugal. *Geoderma*, 85: 325–339.
- INÁCIO, M.M., Pereira, V. & Pinto, M.S. (2001). Metais Pesados, Arsénio e Selénio em solos e vegetação da zona industrial de Estarreja. *Revista de Ciências Agrárias*, 24 (3/4): 307-314.
- INÁCIO, M.; Pereira, V.; Ferreira da Silva. Avaliação dos níveis de metais pesados e As na zona envolvente do Complexo Químico de Estarreja e possíveis impactes na população residente. *BioGeoTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.*
- INÁCIO, M., Neves O., Pereira, V. & Silva, E., (2013) Concentração de As, Cu, Hg e Zn em solos e produtos agrícolas (Brassica oleracea L., Lycopersicon esculentum Mill e Zea mays L.) numa área industrial no NW de Portugal. *Revista de Ciências Agrárias* 36 no.2, 229-237.

INÁCIO, M.M., Ferreira-da-Silva, E. & Pereira, V. (2010). Heavy metals contamination in sandy soils, forage plants and groundwater surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal) *In: Proceedings 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Gdansk, Poland, Gdansk University of Technology, p. 856-859.

INGO, G.M., D'Uffizi, M., Falso, G., Bultrini, G., & Padeletti, G. (2004). Thermal and microchemical investigation of automotive brake pad wear residues. *Thermochimica Acta*, 418: 61–68.

ISRAEL, B.A., Checkoway, B., Schultz, A. and Zimmerman, M. (1994). Health education and community empowerment: conceptualizing and measuring perceptions of individual, organizational and community control. *Health Education Quarterly*, 21: 149–170.

JOHANSSON, C., Norman, M., & Burman, L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43(31): 4681–4688.

KENNEDY, P., & Gadd, J. (2003). Preliminary examination of trace elements in tyres, brake pads, and road bitumen in New Zealand. *New Zealand: Infrastructure Auckland*, Prepared for Ministry of Transport, 22.

KERSTEN, M., & Forstner, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18: 121–130.

KHAN, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., & Zhu, Y.G. (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 152(3): 686–692.

KREIDER, Marisa L., Panko, Julie M., McAtee, Britt L., Sweet, Leonard I., Finley, Brent L. (2010). Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Journal Science of the Total Environment*, 408: 652–659.

LJUNG, Karin; Oomen, A.; Duits, M.; Selinus, O.; Berglund, M. (2007). Bioaccessibility of metals in urban playground soils. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42:1241-1250.

MARQUES DA SILVA, M.A. (1990). Hidrogeología del sistemamultiacuífero Cretácico del Bajo Vouga – Aveiro (Portugal). *Dissertação de doutoramento*, Universidade de Barcelona, Barcelona.

MILANI, M., Pucillo, F.P., Ballerini, M., Camatini, M., Gualtieri, M., Martino, S., 2004. First evidence of tyre debris characterization at the nanoscale by focused ion beam. *Materials Characterization*, 52: 283–288.

MOORE, D.M. & Reynolds R.C.J.R. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford Univ. Press*, New York.

MUSTRA, C.J.G.O. (2009). Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atómica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas. *Universidade de Lisboa*, Faculdade de Medicina de Lisboa.

NATHANAIL, C.P., McCaffrey, C., Ashmore, M.H., Cheng, Y.Y., Gillett, A.G., Ogden, R. & Scott, D. (2009). The LQM/CIEH Generic Assessment Criteria for Human Health Risk Assessment (2nd Ed.). *Land Quality Press*, Nottingham, UK, ISBN: 0-9547474-7-X.

OLIVEIRA, J.P.A. (2008). Avaliação dos riscos para o Complexo Químico de Estarreja. *Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento*.

OOMEN, A.G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Scoeters, G., et al. (2002). Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Sciences and Technology*, 36: 3326–3334.

ORDEM DOS ENGENHEIROS, Conselho Empresarial para o Desenvolvimento Sustentável, *Revista Ingenium* n.º 87.

- PACHAURI, T., Singla, V., Satsangi, A., Lakhani, A., & Kumari, K. M. (2013). SEM-EDX characterization of individual coarse particles in Agra, India. *Aerosol and Air Quality Research*, 13: 523–536.
- PACOPAR, Estarreja (2010). Evolução espaço/temporal do grau de contaminação na zona envolvente do CQE (Resumo Não Técnico – 1ª fase). Universidade de Aveiro.
- PAGOTTO, F.E., Daley, J. Farber, D. Warburton (2001). Isolation of *Listeria monocytogenes* from all food and environmental samples. In Health Canada. Food & Nutrition. Research Programs & Analytical Methods. Analytical Methods. Microbiological Methods. Compendium of Analytical Methods. (v.3). *Appendix K: Listeria ssp. and L. monocytogenes. Isolation and Identification*. MFH-PB 30. WebMD.
- PANT, P., Harrison, R.M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, 77: 78–97.
- PATINHA, C., Durães, N., Sousa, P., Dias, A. C., Reis, A. P., Noack, Y. e Ferreira da Silva, E. (2015b). Assessment of the influence of traffic-related particles in urban dust using sequential selective extraction and oral bioaccessibility tests. *Environmental Geochemistry and Health*, 37: 707-724.
- PATINHA, C., Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E. (2004). Mobilisation of arsenic at the Talhadas old mining area—Central Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 84 (3): 167–180.
- PATINHA, C., Reis, A.P., Dias, A.C., Abduljelil, A. A., Noack, Y., Robert, S., et al. (2015a). The mobility and human oral bioaccessibility of Zn and Zn in urban dusts of Estarreja (N Portugal). *Environmental Geochemistry and Health*, 3:115–131.
- PAUSTENBACH D.J. (2000) The history of biological basis of occupational exposure limits for chemical agents. *Patty's industrial hygiene*. 3: 1903–2000.
- PLANO DIRETOR MUNICIPAL DE ESTARREJA (2012). Relatório de caracterização física do concelho de Estarreja.
- PLUMLEE, M., and Ziegler (2006). Medical Mineralogy and Geochemistry, Min. Soc. Am., Geoch. Soc. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 64
- POCEIRO, C.D. (2012). Caracterização dos níveis BTEX no ar em Estarreja – avaliação de campo. *Tese de Mestrado*, Universidade de Aveiro, 91.
- POGGIO, L., Vrscaj, B., Schulin, R., Hepperle, E., Marsan, F.A. (2009). Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental Pollution*, 157: 680-689.
- REIS, A.P., Patinha, C., Ferreira da Silva, E., & Sousa, A.J. (2012). Metal fractionation of cadmium, lead and arsenic of geogenic origin in topsoils from the Marrancos gold mineralisation, northern Portugal. *Environmental Geochemistry and Health*, 34: 229–241.
- REIS, A.P., Patinha, C., Noack, Y., Robert, S., Dias, A.C. (2014). Assessing human exposure to aluminium, chromium and vanadium through outdoor dust ingestion in the Bassin Minier de Provence, France. *Environmental Geochemistry and Health*, 36: 0269-4042.
- REIS, A.P., Patinha, C., Noack, Y., Robert, S., Dias, A.C., Silva E.F. (2013). Assessing the human health risk for aluminium, zinc and lead in outdoor dusts collected in recreational sites used by children at an industrial area in the western part of the Bassin Minier de Provence, France. *Journal of African Earth Sciences*.
- REIS, A.T., Araújo, C., Rodrigues, S., Coelho, J.P., Pereira, E., Duarte, A.C. (2009). Mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant and potential impacts on local population. *Science of The Total Environment*. 407, 8, 2689-2700.
- ROSE, A.W. & Shur, N.H. (1971). Major element content as a means of allowing for background variation in stream-sediment geochemical exploration. *Can. Inst. Min. Metall., Spec.* 11: 587-593.

- RUBY, M.V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D.E., Casteel, S.W., Berti, W., Carpenter, M., et al. (1999). Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human risk assessment. *Environmental Science and Technology*, 33(21):3697–3705.
- SANDERS, P.G., Xu, N., Dalka, T.M., & Maricq, M.M. (2003). Airborne brake wear debris: Size distributions, composition, and a comparison of dynamometer and vehicle tests. *Environmental Science and Technology*, 37(4): 4060–4069.
- SCHULZ, M., (1987). Effects of ground rubber on *Phaseolus vulgaris*. *Zeitschrift für Pflanzen Ernährung und Bodenkunde*, 150: 37–41.
- SCHUMACHER, B.A. (2002). Methods for determination of total organic carbon (TOC) in soil and sediments. USEPA: *Ecological Risk Assessment Support Centre*.
- SHAO, L.Y., Li, W. J., Xiao, Z.H., & Sun, Z.Q. (2008). The mineralogy and possible sources of spring dust particles over Beijing. *Advances in Atmospheric Sciences*, 25: 395–403.
- SHI, G.T., Chen, Z.L., Bi, C. J., Wang, L., Teng, J.Y., Li, Y.S., & Xu, S.Y. (2011). A comparative study of health risk of potentially toxic metals in urban and suburban road dust in the most populated city of China. *Atmospheric Environment*, 45: 764–771.
- SILVA, E.F., Oliveira, S.M.B., Patinha, C., Fonseca, E.C. (2000). Extração química seletiva sequencial no estudo da distribuição do cobalto, crômio, zinco e níquel em amostras da jazida de Punta Gorda – Cuba. *Geochimica brasiliensis*, 14(1): 041-050.
- SMITH, E., Weber, J., Naidu, R., McLaren, R.G., Juhasz, A.L. (2011). Assessment of lead bioaccessibility in peri-urban contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 300-305.
- SMOLDERS, E. & Degryse, F. (2002). Fate and effect of zinc from tire debris in soil. *Environmental Science and Technology*. 36: 3706-3710.
- SMPC Estarreja (2005). Plano de Emergência Externo de Estarreja (PEEE) Características do Concelho. *Versão 2*.
- TAMRAKAR C.S. & SHAKYA P.R., (2011). Assessment of Heavy Metals in Street Dust in Kathmandu Metropolitan City and their Possible Impacts on the Environment. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* Vol. 12, No. 1 & 2: 32-41
- TAVARES, C.M. (1995). Contaminação por Hg do solo e plantas dos campos marginais do Esteiro de Estarreja. *Tese de Mestrado*, Universidade de Aveiro, 132.
- TEIXEIRA, C., (1963). Carta Geológica de Portugal, notícia explicativa da Folha 13C, escala 1:50000; Ovar. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.
- THORNTON, K.W. (1990). Sedimentary processes. In: Thornton KW, Kimmel BL, Payne FE, editors. *Reservoir limnology: ecological perspectives*, 43–70.
- VON UEXKÜLL, O., Skerfving, S., Doyle, R., & Braungart, M. (2005). Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production*, 13: 19–31.
- WAHLIN, P., Berkowicz, R., & Palmgren, F. (2006). Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, 40(12): 2151–2159.
- WESTERLUND, K.G. (2001). Metal emissions from Stockholm traffic-wear of brake linings. *Stockholm: The Stockholm Environment and Health Protection Administration*.
- WIK, A., Dave, G. (2009). Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – A critical review and an initial risk assessment. *Journal Environmental Pollution*, 157: 1-11.
- WITTIG, G. (1965). 1,2-Dehydrobenzene. *Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker*, 4: 731-737.
- WRAGG, J., Cave, M.R., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., et al. (2011). An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of the Total Environment*, 409: 4016–4030.

ZHENG, N., Liu, J., Wang, Q., & Liang, Z. (2010). Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district Northeast of China. *Science of the Total Environment*, 408: 726–733.

Sites consultados pela autora:

<http://www.aida.pt> (2006)

<http://www.ccdr-lvt.pt/pt/o-ar-e-os-poluentes-atmosfericos/8082.htm>)

<http://pt.wikipedia.org/>, 2014

<http://www.eper.cec.eu.int/eper> (2007)

<http://snirh.pt/>, 2014

<http://www.igeo.pt/>, 2014

<http://www.ine.pt>, 2014

<http://www.lneg.pt>, 2014

<http://www.cm-estarreja.pt>, 2014

<http://www.ohm-estarreja.cnrs.fr/conceito.php>, 2014

<http://qualar.apambiente.pt>, 2014

<http://www.weatheronline.pt>, 2014

<http://www.cuf.pt>, 2014

<http://www.apambiente.pt>, 2014

<http://www.drapc.min-agricultura.pt>, 2014

<http://www.bgs.ac.uk/barge/home.html>, 2014

<http://pt.windfinder.com/>, 2014

<http://geoportal.lneg.pt/geoportal/mapas/index.html>, 2015

8 ANEXOS

Anexo I – Resultados das análises químicas relativos à fração <250 µm.

Amostra	M (ED50)	P (ED50)	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	% OM	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As
1	536736,00	4511691	7,0	7,0	9,0	0,7	47,5	44,2	210	0,2	13,5	5,5	230	1,47	34,3
2	536676,94	4511588	7,2	7,0	9,1	4,8	167,2	60,1	789	0,3	28,9	4,6	215	1,44	25,8
3	536843,79	4511755	6,5	6,4	8,0	0,7	69,8	44,8	248	0,3	17	6,9	231	2,03	120
4	536577,35	4511051	6,9	6,7	11,4	1,4	50,3	49	149	0,05	6,6	1,1	135	0,79	5,9
5	536101,80	4512442	7,3	7,0	6,8	1,4	40,7	103	465	0,1	15,9	3,2	169	1,12	11,5
6	536435,12	4512605	7,5	7,2	4,5	2,5	182,4	77,1	313	0,05	8,9	2,2	127	0,97	38,7
7	535994,25	4512817	7,3	7,0	4,8	1,3	36,4	65,8	396	0,8	9,6	2,5	120	0,9	12,4
8	535825,29	4512701	8,0	7,6	1,2	0,6	37,6	13,8	182	0,05	29,5	3,1	144	1,4	13,5
9	536398,52	4511556	7,3	7,1	9,8	2,9	117,2	184,4	2196	1,3	43,3	5,1	228	1,6	16,2
10	536059,50	4512074	7,1	6,9	16,0	0,8	29,1	26,8	146	0,05	9,1	3	117	0,94	10,9
11	535082,91	4511922	6,8	6,6	16,4	2,6	121,6	54,2	712	0,05	16,7	3,4	190	1,33	14,4
12	536443,17	4512350	7,5	7,2	4,7	1,5	106,1	382,6	247	0,5	25,2	6,8	552	2,06	64
13	536711,24	4511814	7,0	7,1	16,8	2,6	96,3	148	1421	0,2	34,9	11,3	288	1,62	32,8
14	537839,32	4513712	7,4	7,2	4,4	0,5	27,8	533,3	211	0,05	8,5	3,5	144	1,38	16,9
15	536618,17	4511047	6,6	6,7	20,6	1	39,9	61,9	289	0,6	24,5	3,6	182	1,03	12,9
16	536063,70	4512418	6,9	6,8	11,8	0,8	27,6	42,7	302	0,05	9,5	2,4	147	0,89	14,3
17	535992,98	4512350	7,2	6,7	12,6	1,1	37,2	42,8	256	0,05	16,8	3,5	201	1,12	11,7
18	535807,28	4513372	7,6	7,1	3,6	4,2	279,9	44,9	654	0,05	19,5	3,3	272	1,78	31,1
19	535883,90	4511124	6,7	6,6	10,1	4,84	177	49,1	455	0,205	36	7,6	300	1,98	24,7
20	536889,63	4511730	6,7	6,6	7,66	0,69	38,8	44,5	246	0,185	17,5	5,5	190	1,48	38,5
21	537588,45	4511390	6,7	6,6	5,25	1,27	111	234	266	0,088	14,8	4,4	150	1,16	26

Anexo I (continuação) – Resultados das análises químicas relativos à fração <250 µm.

Amostra	x (ED50)	y (ED50)	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba
1	536736,00	4511691	10,4	1,2	31	0,6	1	1	20	1,44	0,109	8	22	0,24	60
2	536676,94	4511588	9	2,3	35	0,4	9,8	2,9	21	4,1	0,096	8	34	0,25	252
3	536843,79	4511755	8	3,1	14	0,9	0,6	2,6	27	0,43	0,066	15	30	0,3	105
4	536577,35	4511051	2,5	2,8	10	0,05	1,9	0,5	12	0,64	0,058	4	16	0,09	31
5	536101,80	4512442	12,7	2,5	32	0,3	1,9	1,2	17	2,49	0,093	9	21	0,2	39
6	536435,12	4512605	1,2	2,3	33	0,2	4,6	0,6	12	6,7	0,041	4	30	0,11	63
7	535994,25	4512817	1,8	4,5	46	0,6	2,4	0,4	17	8,13	0,076	6	19	0,16	29
8	535825,29	4512701	8,1	3,5	10	0,2	0,6	0,2	9	1,33	0,065	9	11	0,2	16
9	536398,52	4511556	3961,9	1,3	85	0,7	3,5	1	15	6	0,101	9	64	0,21	325
10	536059,50	4512074	11,3	0,8	23	0,2	1	0,5	14	1,25	0,077	6	14	0,18	37
11	535082,91	4511922	49,4	0,8	22	0,4	5,8	0,9	15	1,37	0,1	6	28	0,21	97
12	536443,17	4512350	13,9	2,1	17	0,4	2,6	0,6	14	0,83	0,065	10	27	0,56	59
13	536711,24	4511814	31,5	2	104	1,3	4,2	1,4	25	3,55	0,183	10	47	0,34	140
14	537839,32	4513712	130,5	4,7	12	0,2	1,1	0,5	14	0,72	0,061	9	13	0,14	38
15	536618,17	4511047	14,1	1,1	33	0,4	2	0,6	18	1,09	0,099	5	14	0,18	65
16	536063,70	4512418	6,4	0,2	22	0,2	0,9	7	14	0,6	0,115	7	13	0,12	34
17	535992,98	4512350	23	1,8	22	0,4	1,8	0,6	22	0,77	0,119	9	20	0,18	58
18	535807,28	4513372	1,4	2,2	25	0,3	9,7	0,8	13	1,97	0,06	6	36	0,15	94
19	535883,90	4511124	66	0,8	60,2	0,31	3,61	0,53	32	4,59	0,123	13,8	55,4	0,34	81,4
20	536889,63	4511730	32	5,7	16,3	0,67	1,18	1,11	23	1,19	0,09	21,6	25,3	0,22	47,3
21	537588,45	4511390	8	1,5	46,1	0,24	2,21	0,4	15	3,88	0,084	12,1	64,1	0,15	69,1

Anexo I (continuação) – Resultados das análises químicas relativos à fração <250 µm.

Amostra	x (ED50)	y (ED50)	Ti	Al	Na	K	W	Sc	Tl	S	Ga
1	536736,00	4511691	0,032	1,18	0,018	0,19	1,1	1,2	0,2	0,09	4
2	536676,94	4511588	0,023	0,78	0,011	0,14	0,9	1	0,2	0,13	3
3	536843,79	4511755	0,049	1,47	0,01	0,3	1,1	1,8	0,4	0,06	5
4	536577,35	4511051	0,019	0,28	0,005	0,12	0,6	0,6	0,2	0,09	1
5	536101,80	4512442	0,026	0,59	0,014	0,17	0,9	0,6	0,2	0,06	2
6	536435,12	4512605	0,012	0,29	0,008	0,08	0,3	0,5	0,1	0,08	1
7	535994,25	4512817	0,018	0,31	0,006	0,12	0,3	0,4	0,2	0,12	1
8	535825,29	4512701	0,01	0,44	0,003	0,07	0,05	0,6	0,05	0,11	2
9	536398,52	4511556	0,021	0,76	0,011	0,16	1,4	0,8	0,2	0,12	2
10	536059,50	4512074	0,014	0,78	0,008	0,14	0,3	0,6	0,05	0,05	2
11	535082,91	4511922	0,02	0,62	0,007	0,16	0,4	0,6	0,2	0,09	2
12	536443,17	4512350	0,017	0,52	0,006	0,09	0,9	0,9	0,05	0,19	1
13	536711,24	4511814	0,031	1,24	0,012	0,19	1,1	1,4	0,3	0,15	3
14	537839,32	4513712	0,032	0,71	0,005	0,17	0,4	1,3	0,2	0,08	3
15	536618,17	4511047	0,031	0,56	0,009	0,21	0,4	0,5	0,3	0,17	2
16	536063,70	4512418	0,009	0,82	0,005	0,1	0,3	0,4	0,1	0,09	2
17	535992,98	4512350	0,027	0,91	0,009	0,16	1	0,7	0,3	0,14	3
18	535807,28	4513372	0,018	0,55	0,009	0,09	0,6	0,7	0,2	0,09	2
19	535883,90	4511124	0,02	0,85	0,034	0,16	1,4	0,4	0,11	0,143	2
20	536889,63	4511730	0,05	1,49	0,012	0,21	0,7	1,5	0,23	0,084	4
21	537588,45	4511390	0,02	0,8	0,015	0,11	0,7	0,5	0,11	0,074	2

Anexo II – Resultados das análises químicas relativos à fração <63 µm.

Amostra	M	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	Cd
1	536736,00	4511691	1,12	61,03	66,65	274,8	222	21,6	7,7	313	2,11	39,0	19,2	79	0,57
2	536676,94	4511588	6,95	174,43	85,56	923,6	229	24,6	5,8	267	1,75	24,2	24,7	94	0,62
4	536843,79	4511755	1,88	64,10	102,39	215,8	235	11,2	1,7	244	1,08	4,9	32,8	61	0,23
5	536577,35	4511051	3,50	76,35	114,27	949,0	265	38,4	8,1	306	1,75	13,3	26,9	98	0,78
8	536101,80	4512442	1,64	58,58	53,64	359,9	202	27,8	8,0	312	2,91	32,4	36,1	91	0,51
13	536435,12	4512605	3,76	108,95	208,11	1405,2	287	41,6	14,2	312	1,90	25,0	10,5	148	1,67
14	535994,25	4512817	1,79	60,82	815,26	401,4	173	21,6	5,8	264	2,46	29,0	25,1	69	0,50
17	535825,29	4512701	1,67	49,04	68,45	313,9	125	25,8	5,8	271	1,60	12,9	19,6	86	0,52
18	536398,52	4511556	7,57	440,66	123,97	1389,3	176	36,3	6,8	475	2,70	35,3	28,1	88	1,26
19	536059,50	4512074	12,04	287,39	82,20	694,8	2295	52,3	11,8	459	3,29	31,0	14,6	143	0,51
20	535082,91	4511922	1,19	55,31	59,62	326,4	439	27,6	8,1	327	2,25	51,1	37,4	60	1,00
21	536443,17	4512350	1,22	121,80	176,90	338,7	106	18,0	5,6	252	1,50	11,3	21,6	72	0,43

Amostra	M	P	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K
1	536736,00	4511691	2,03	1,36	49	1,76	0,139	42,8	54	0,40	343	0,256	6,52	0,641	2,34
2	536676,94	4511588	17,19	7,33	35	4,22	0,124	47,8	58	0,35	486	0,229	5,19	0,925	2,22
4	536843,79	4511755	3,35	1,29	24	1,06	0,099	30,1	31	0,17	230	0,158	5,17	1,724	2,75
5	536577,35	4511051	4,79	1,10	42	4,00	0,150	40,0	65	0,43	258	0,501	5,27	0,900	2,32
8	536101,80	4512442	3,24	0,65	70	1,85	0,112	67,9	62	0,48	479	0,288	6,77	0,834	2,65
13	536435,12	4512605	5,75	1,74	41	3,86	0,209	24,9	73	0,45	387	0,220	6,33	0,831	2,32
14	535994,25	4512817	3,35	0,79	47	1,80	0,126	43,2	41	0,35	286	0,274	6,80	0,997	2,55
17	535825,29	4512701	2,83	0,85	41	1,04	0,175	36,9	40	0,30	323	0,215	6,05	0,732	2,38
18	536398,52	4511556	28,53	2,69	49	2,32	0,132	48,5	94	0,36	490	0,255	6,06	0,820	2,43
19	536059,50	4512074	8,01	0,88	66	7,09	0,179	33,5	151	0,52	301	0,193	4,57	0,618	1,65
20	535082,91	4511922	1,62	1,56	52	1,39	0,126	91,8	50	0,37	314	0,334	7,02	0,710	2,55
21	536443,17	4512350	2,99	0,57	37	3,33	0,113	46,0	66	0,24	262	0,308	3,93	0,525	1,73

Anexo II (continuação) – Resultados das análises químicas relativos à fração <63 µm.

Amostra	M	P	W	Sc	S	Ga
1	536736,00	4511691	4,8	5,5	0,07	17,08
2	536676,94	4511588	4,0	3,4	0,16	14,03
4	536843,79	4511755	1,6	2,5	0,18	14,02
5	536577,35	4511051	3,9	3,4	0,18	13,16
8	536101,80	4512442	2,6	9,5	0,25	17,54
13	536435,12	4512605	3,9	5,4	0,19	16,58
14	535994,25	4512817	3,1	6,6	0,11	18,48
17	535825,29	4512701	3,6	4,7	0,14	15,49
18	536398,52	4511556	4,4	7,1	0,13	15,16
19	536059,50	4512074	6,0	5,1	0,21	11,08
20	535082,91	4511922	4,4	7,6	0,11	19,15
21	536443,17	4512350	3,0	3,9	0,11	9,05